Chemie

Beiträge zum Problem der thermischen Gasentmischung (Thermodiffusion) unter besonderer Berücksichtigung ihres Einflusses auf die Messung chemischer Gleichgewichte

---

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen Fakultät
der Philipps-Universität zu Marburg

Vorgelegt von
Joseph Schewe
aus Cloppenburg

Marburg 1937.

Druck: Lengericher Handelsdruckerei, Lengerich i. W.

Als Dissertation angenommen am 22. Juni 1937

Berichterstatter: Professor Dr. R. Schenck, Geheimer Reg. Rat
Mitberichterstatter: Professor Dr. A. Thiel

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juni 1937.

Gedruckt mit Genehmigung der Fakultät.

Dekan: Dr. phil., Dr.-Ing. Wachtsmuth

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern!

Inhaltsübersicht.

1. Einleitung.
2. Grundlagen der Theorie der thermischen Diffusion.
3. Bisher durchgeführte experimentelle Arbeiten.
4. Darstellung der reinen Gase, Beschreibung der Apparatur und Arbeitsweise.
5. Eigene Versuchsergebnisse und Erörterung.
6. Zusammenfassung.

Tabellen, Literaturübersicht, Lebenslauf.

1. Einleitung.

Bei Gleichgewichtsmessungen nach der statischen Methode, wie sie im Schenck'schen Laboratorium ausgearbeitet wurde, stieß man wiederholt auf Unregelmäßigkeiten in den Analysenwerten eines aus zwei Komponenten bestehenden Mischgases, sobald man das Analysengas in zwei Portionen dem Reaktionsrohr entnahm. Die erste Analyse, deren Gas hauptsächlich aus dem Rohrteil stammte, der nicht bis in den Ofen hineinragte, zeigte immer einen höheren Prozentgehalt an schwerem Gas als die zweite Analyse, deren Gas zum größten Teil aus dem heißen Teil des Reaktionsrohres stammte.

Anfangs nahm man an, daß sich das Gleichgewicht wohl noch nicht ganz eingestellt habe, stieß aber, da trotz längeren Wartens immer noch diese Differenz zwischen dem heißen und kalten Teil des Reaktionsrohres wieder auftauchte, auf das Problem der thermischen Entmischung von Gasgemischen, auch Thermodiffusion genannt.

Diese Erscheinung wurde nun bei oben erwähnten Gleichgewichtsmessungen dadurch herabgedrückt oder ganz aufgehoben, daß man den kalten Teil des Reaktionsrohres mit sogenannten Füllstäben aus einer Masse, die sich selbst an der Reaktion nicht beteiligen kann, ausfüllte, um hierdurch die Fehlerquellen, die durch die thermische Diffusion entstehen, auszuschalten, oder doch auf ein Minimum herabzudrücken. Dieses ist aber nicht immer möglich; z. B. bei druckabhängigen Reaktionen benötigt man ein Manometer, welches ein beträchtliches kaltes Volumen bedingt.

Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte es sein, das genügende Beobachtungsmaterial zu beschaffen, um zu beur-

teilen, wie groß die Fehler sein können, welche bei der Messung chemischer Gleichgewichte durch diesen Effekt entstehen. Voraussetzung dafür ist natürlich, daß das Gasgemisch, das am gemessenen Gleichgewicht beteiligt ist, aus einem leichten und schweren Gasanteil, bezw. aus einem Gas mit einem großen bezw. kleinen Molekülquerschnitt besteht.

Der Effekt in seiner Bedeutung für die Messung chemischer Gleichgewichte, wurde zuerst systematisch am System H_2S/H_2 in der Metallforschungsabteilung des Chemischen Instituts der Universität Münster untersucht (1). Er hatte sich bei Messungen insbesondere am System Ag — S — H ergeben, welches von W. Knepper studiert wurde. Es war nun anzunehmen, daß die an chemischen Gleichgewichten häufiger teilnehmenden Gasgemische CH_4/H_2, CO_2/CO und HCl/H_2 einen ähnlichen Effekt zeigen würden.

Um eine Vergleichbarkeit mit den Arbeiten früherer Beobachter zu gewinnen, wurde von mir das System CO_2/H_2 in den Bereich der Messungen einbezogen. Ferner wurde das Gemisch CO_2/O_2 gemessen.

Der Unterschied gegenüber den bisherigen Untersuchungen liegt vor allem darin, daß die praktische Bedeutung des Phänomens besonders berücksichtigt wurde. Daraus ergibt sich, daß erheblich größere Temperaturbereiche durchgemessen, sowie alle Abhängigkeiten Gegenstand der Untersuchung werden mußten, die bei derartigen Messungen eine Rolle spielen können. (Temperatur, Mischgaszusammensetzung, Druck, Zeit, Verhältnis des Volumens zwischen heißem und kaltem Teil).

Darüber hinaus sollte die vorliegende Untersuchung ganz allgemein eine Vermehrung des Versuchsmaterials über die thermische Entmischung von Gasen liefern.

2. *Grundlagen der Theorie der thermischen Diffusion.*

In einem Gemisch von beliebigem Aggregatzustand bewirkt ein Temperaturunterschied eine Konzentrationsänderng dieses Gemisches.

In der Mitte des vorigen Jahrhunderts ist diese Erscheinung in einem Flüssigkeitsgemisch von C. Ludwig (2) und unabhängig davon ca. 20 Jahre später auch von Ch. Soret (3) beobachtet worden. Diese Erscheinung ist seitdem in der Physik als Ludwig-Soret-Effekt bekannt.

H. Reinhold und E. Schulz (4) wiesen diese Erscheinung vor wenigen Jahren auch an festen Körpern nach. Sie untersuchten den Effekt an verschiedenen Mischkristallen. Auf diese Arbeiten wird noch näher eingegangen werden.

In der hier vorliegenden Arbeit soll, wie schon einleitend erwähnt, die Erscheinung der thermischen Diffusion in Gasgemischen näher untersucht werden.

In einem Gasgemisch tritt bei einem Temperaturunterschied innerhalb des Gemisches eine teilweise Entmischung ein, wobei das Gas mit dem größeren Molekulargewicht bezw. größeren Molekülquerschnitt sich im kälteren Teil sammelt; das leichtere Gas bezw. das mit dem kleineren Molekülquerschnitt reichert sich dabei im heißen Teil an. Diese Entmischung strebt einem für eine bestimmte Temperatur ganz bestimmten Gleichgewicht zu. So kann man die thermische Diffusion als einen Arbeitsprozeß auffassen, der ganz allgemein durch eine Temperaturdifferenz hervorgerufen wird. Je höher die Temperatur ist, desto größer ist die Entmischung.

Ferner steigt die Größe dieses Effektes mit der Differenz der Molekulargewichte und der Molekülquerschnitte und hört andererseits ganz auf, wenn beide Größen gleich sind. Es ist

aber nicht möglich, durch thermische Diffusion ein Gasgemisch vollständig zu trennen, sondern es muß zu einem Gleichgewicht kommen, da ja der gewöhnliche Diffusionskoeffizient, (meistens mit D_{12} bezeichnet) gegen den die thermische Diffusion die Entmischungsarbeit zu leisten hat, sich der Trennung entgegenstellt und sie wieder rückgängig zu machen sucht.

Die Zeit der Einstellung eines solchen Entmischungsgleichgewichtes hängt sehr von den gewählten Versuchsbedingungen ab. Ganz abgesehen davon, erleiden die Moleküle trotz ihrer großen mittleren Geschwindigkeit (Werte bei 0° C.: H_2 = 1839 m/sec.; He = 1310 m/sec.; CO_2 = 393 m/sec.; Ar = 431 m/sec.; O_2 = 461 m/sec.) (5) so viele Zusammenstöße mit anderen Molekeln, daß die Zeitdauer bis zur Einstellung eines Gleichgewichtes verhältnismäßig lang ist.

Enskog (6) und Chapman (7) haben den Effekt der Thermodiffusion nach rein theoretischen Ueberlegungen aus der kinetischen Theorie der Gase vorausgesagt. Chapman und Dootston (8) lieferten dann auch später die experimentelle Bestätigung.

In ihrer Theorie nahmen sie an, daß sich die Moleküle wie starre, elastische Kugeln verhalten und nach den Gesetzen des elastischen Stoßes aufeinander wirken. Dieser Annahme liegt ja auch die Ableitung des Gasdruckes in der elementaren kinetischen Theorie zugrunde.

Maxwell dagegen nimmt für die Moleküle punktförmig gedachte Kraftzentren an, welche umgekehrt proportional mit einer Potenz der Entfernung aufeinander einwirken.

Maxwell hat seinen Berechnungen in der kinetischen Gastheorie das Gesetz von der umgekehrt proportionalen 5. Potenz der Entfernung zugrunde gelegt. Er wählte gerade s = 5 (s = Exponent des Entfernungsgesetzes r^{-s}), weil sich für diesen Fall die verwickelten Rechnungen bedeutend vereinfachen (Maxwellsche Moleküle).

Die Theorie, die Chapmans Rechnungen zugrunde liegt, nämlich, daß sich die Moleküle wie starre, elastische Kugeln

verhalten und den Gesetzen des Stoßes gehorchen, kann als ein Sonderfall der Maxwellschen Moleküle angesehen werden, denn in diesem Falle wäre der Exponent der Entfernung nach Maxwells Annahme gleich unendlich.

Dieser Fall, daß die Moleküle genau den Gesetzen des elastischen Stoßes folgen und $s = \infty$ ist, wird praktisch nicht vorkommen, jedoch kann die Größe des Entfernungsexponenten als Maß der „Härte" eines Moleküls dienen. Je größer also der Wert von s ist, desto genauer befolgt es die Stoßgesetze, desto härter ist also das Molekül.

Zahlenwerte des Exponenten s, die für reine Gase aus Viskositätsmessungen berechnet wurden, sind z. B. folgende: H_2 = 11,0 — 12,1; CO_2 = 5,2; He = 11,8; 12,0; 14,6; Ar = 7,19 — 7,36 (5).

Diese Zahlen geben also ein Maß für die relative Härte der einzelnen Moleküle; es muß aber berücksichtigt werden, daß diese Werte sich auf Zusammenstöße gleichartiger Moleküle beziehen. Sie können also nicht direkt für die thermische Diffusion angewandt werden, da hier Moleküle verschiedener Art aufeinanderprallen.

Chapman (7) zeigte nun, daß auf Grund der von ihm gegebenen Entwicklung der kinetischen Gastheorie, sich mit Aenderung des Temperaturunterschieds auch von Grad zu Grad die Zusammensetzung eines Mischgases ändern müßte.

Ein Gasgemisch, welches einem allmählichen Absinken der Temperatur unterliegt, folgt nach Chapman einer Beziehung, welche durch folgende Gleichung ausgedrückt wird:

$$\mu'_0 = -Dt \frac{\delta \log T}{\delta x}$$

μ'_0 ist der Diffusionsstrom der schweren Moleküle, D_t ist der Koeffizient der thermischen Diffusion und T die absolute Temperatur. $\frac{\delta T}{\delta x}$ bedeutet darin einen Temperaturabfall nach der x-Richtung.

Der Diffusionsstrom strebt dem Entmischungsgleichge-

wichte zu. Für den Gleichgewichtszustand gilt die Chapman-'sche Formel:

$$\frac{\delta \lambda_1}{\delta x} = -\frac{\delta \lambda_2}{\delta x} = -k_t \cdot \frac{\delta \log T}{\delta x}$$

$\frac{\delta \lambda_1}{\delta x}$ und $\frac{\delta \lambda_2}{\delta x}$ bedeuten die Mischungsverhältnisse, wo λ_1 den Bruchteil des schwereren und λ_2 den Bruchteil des leichteren Gases bedeutet.

k_t stellt das Verhältnis des Koeffizienten der thermischen Diffusion D_t zum gewöhnlichen Koeffizienten der Diffusion D_{12} dar.

Wenn man nun diese Gleichung zwischen zwei Temperaturgrenzen für x, $x_{heiß}$ und x_{kalt} integriert, erhält man folgende Ausdrücke für λ_1 und λ_2:

$$\triangle \lambda_1 = -\triangle \lambda_2 = -k_t \cdot \log \frac{T_2}{T_1}$$

T_2 ist hierbei die Temperatur des heißen und T_1 die des kalten Raumteiles.

Aus der Chapman'schen Theorie sieht man, daß die Entmischung proportional dem $\log \frac{T_2}{T_1}$ erfolgen muß.

Besondere Aufmerksamkeit muß der Chapman'schen Konstanten k_t geschenkt werden, denn in ihr laufen alle Faktoren, die auf die Entmischung einwirken, zusammen. Sie ist unabhängig von der Temperatur, jedoch abhängig vom Mischungsverhältnis und von den Moleküldimensionen. — Aendert der Wert von k_t sich, z. B. bei demselben Mischgas mit Erhöhung der Temperatur, (wo nach Chapman k_t konstant bleiben muß), so kann man daraus schließen, daß sich das Wirkungsfeld eines Moleküls irgendwie ändert; diese Aenderung wird aber auch mit einer Aenderung des Exponenten s im Kraftgesetz verbunden sein.

Man erhält für k_t zwei verschiedene Werte, je nachdem man die Größe rein theoretisch berechnet oder aus experimentellen Daten ableitet.

Chapman und Hainsworth (9) haben für mehrere Gaspaare k_t theoretisch berechnet nach der Formel:

$$k_t = \frac{5}{2} \cdot \frac{a_1 \lambda_1 + a_2 \lambda_2}{a_3 + a_4 \frac{\lambda_1}{\lambda_2} + a_5 \frac{\lambda_2}{\lambda_1}}$$

Für die Durchmesser der Moleküle setzten sie die aus Viskositätsmessungen erhaltenen zahlenmäßigen Werte (5) ein, welche in die Konstanten a_1 — a_5 eingehen. (Ueber Viskositätsmessungen, siehe auch die umfangreichen Arbeiten von Max Trautz und Mitarbeitern).

Das experimentelle k_t läßt sich aus der gefundenen Entmischungsdifferenz $\triangle\lambda$ ($\triangle$ = Differenz der Bruchteile des schweren oder leichten Gases zwischen heißem und kaltem Teil) nach folgender, von Chapman aufgestellten Gleichung berechnen:

$$k_t = \frac{\triangle\lambda}{\log e \frac{T_2}{T_1}}$$

log e = natürlicher Logarithmus (ln).

Die Werte für das theoretisch berechnete k_t sind immer höher als die auf Grund der praktischen Versuche gefundenen. Diese Tatsache ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß Chapman für seine Moleküle starre, elastische Kugeln annahm und seinen Rechnungen zugrundelegte. Für starre, elastische Kugeln ist der Wert von k_t am größten (bei Maxwells Molekülen s = ∞), während er bis auf Null abfällt, wenn ein Gesetz mit der fünften Potenz der Abstoßung wirkt (Maxwells Moleküle: s = 5).

k_t kann also ebenso wie der Maxwell'sche Exponent s als Maß für die relative Härte der Moleküle angesehen werden. Interessant ist es, den theoretisch errechneten k_t -Wert mit dem experimentell erhaltenen zu vergleichen, weil man daraus ein von dem wirklichen Verhalten der Moleküle getreues Bild bekommt.

Nach Chapmans Theorie soll der Höhepunkt der Entmischung bei ungefähr gleichen Mischungsverhältnissen liegen;

durch Versuche der verschiedensten Forscher ist dies experimentell immer wieder bestätigt worden. — Chapmann hat noch in mehreren theoretischen Arbeiten für gewisse Sonderfälle in seiner Theorie Rechnungen durchgeführt; so hat er eine Arbeit geschrieben über die Entmischung in Gasen von gleichem Molekulargewicht (10), wo sich eben die Entmischung nur auf Grund der verschiedenen Molekülradien und Molekularkräfte vollzieht. Untersuchungen am Gemisch C_2H_4/N_2.

Molekülradien: C_2H_4 : $2{,}39 \cdot 10^{-8}$ cm
N_2 : $1{,}84 \cdot 10^{-8}$ cm

In einer ähnlichen Arbeit behandelt er die Möglichkeit der Isotopentrennung durch thermische Entmischung (11).

Chapman berechnet hierin die Entmischung von Neon und meta-Neon, wobei er annimmt, daß das Gemisch je zur Hälfte aus Neon bezw. meta-Neon besteht. Den Wert von k_t hat Chapman mit 0,0095 berechnet. Das Gas befindet sich in zwei Rohren, die durch ein enges Rohr verbunden sind; das eine wird auf die Temperatur der flüssigen Luft gehalten: 80° absolut, während das andere auf 800° absolut (527° C) erhitzt wird. Wenn das Gleichgewicht erreicht ist, ist der Unterschied der Konzentration in den beiden Rohren durch folgende Gleichung gegeben:

$$\begin{aligned}(\lambda_1 - \lambda'_1) = -(\lambda_2 - \lambda'_2) &= 0{,}0095 \cdot \ln \tfrac{800}{80} \\ &= 0{,}0095 \cdot \ln 10 \\ &= 0{,}022 \quad \text{oder } 2{,}2\,\%\end{aligned}$$

Die Entmischung beträgt also 2,2 %, und jetzt würde das kalte Rohr 48,9 % meta-Neon und 51,1 % Neon enthalten, während das heiße Rohr die umgekehrten Verhältnisse enthalten würde.

Wenn man die Inhalte jeder Portion getrennt abnimmt und den Entmischungsprozeß mit ihnen wiederholt, kann doch eine Gaskomponente sehr stark angereichert werden. Chapman sagt aber, daß die Trennung umso kleiner wird, je ungleicher die Anteile der beiden Gase werden. So fällt z. B., wenn das Mischverhältnis 3 : 1 geworden ist, die Entmi-

schungsdifferenz von 2,2 auf 1,8 %; beim Verhältnis 10 : 1 beträgt die Entmischung nur noch 1,2 %.

Diese Berechnungen setzen voraus, daß die Moleküle sich wie elastische Kugeln verhalten, was aber praktisch nicht der Fall ist; also ist die praktische Entmischung noch erheblich geringer.

Eine weitere theoretische Arbeit hat Chapman noch veröffentlicht, wo er eine Entmischung in einem Gase behandelt, dessen eine Komponente in sehr geringer Konzentration enthalten ist (12). Auf diese Arbeit soll nicht besonders eingegangen werden.

---

3. Bisher durchgeführte experimentelle Arbeiten.

Dieser Abschnitt soll eine Uebersicht über die bisherigen Arbeiten geben, welche das Problem der thermischen Diffusion behandeln. Wenn dies auf etwas breiterer Grundlage geschieht, so geschieht es, weil bislang noch keine solche Darstellung vorliegt.

Die Chapman'schen theoretischen Aussagen über die thermische Diffusion in Gasgemischen wurden zum ersten Mal experimentell bestätigt von Chapman und Dootston (8). Diese Forscher untersuchten Gasgemische von SO_2/H_2 und CO_2/H_2. Bei ihrer Versuchsanordnung ist auf äußerste Genauigkeit noch nicht Wert gelegt. Dootston selbst schreibt, daß die erhaltenen Resultate nicht sehr genau sind.

Ihre Apparatur bestand im wesentlichen aus zwei Glaskugeln, die durch ein Rohr miteinander verbunden waren und durch einen Hahn gegeneinander abgeschlossen werden konnten. Die eine Kugel wurde im Sandbad auf 230° bezw. auf 240° C erhitzt, während die andere, die den kalten Teil darstellt, durch strömendes Wasser auf +10° konstant gehalten wurde. Das Gas wurde unter Atmosphärendruck aufgegeben und vier Stunden dem Temperaturgefälle ausgesetzt. Nach dieser Zeit schloß man den Verbindungshahn zwischen beiden Kugeln und analysierte die beiden Inhalte für sich. Dootston gibt nicht die

prozentuale Zusammensetzung des aufgegebenen Mischgases an. — Er führte fünf Versuche durch, deren Resultate folgende sind:

1. kalte Kugel: + 10° Analyse: 58,7 % CO_2
   heiße Kugel: +230° Analyse: 55,1 % CO_2
   Entmischung: 3,6 %
2. kalte Kugel: + 10° Analyse: 16,6 % CO_2
   heiße Kugel: +240° Analyse: 14,8 % CO_2
   Entmischung: 1,8 %
3. kalte Kugel: + 10° Analyse: 49,0 % CO_2
   heiße Kugel: +200° Analyse: 46,2 % CO_2
   Entmischung: 2,8 %
4. kalte Kugel: + 10° Analyse: 42,1 % SO_2
   heiße Kugel: +220° Analyse: 41,7 % SO_2
   Entmischung: 0,4 %

Bei diesem Versuch war das Gas nur zwei Stunden im Ofen; Dootston nimmt an, daß sich das Entmischungsgleichgewicht noch nicht eingestellt hatte und schiebt diesem Umstande die geringe Entmischung zu. — Bei folgendem letzten Versuch läßt er ein SO_2/H_2-Gemisch 18 Stunden lang im Temperaturgefälle und erhält folgende Daten:

5. kalte Kugel: + 10° Analyse: 40,3 % SO_2
   heiße Kugel: +220° Analyse: 36,8 % SO_2

   Entmischung: 3,5 %

Bei ihren Versuchen mit SO_2 ersetzten Chapman und Dootston das Sandbad durch einen elektrischen Widerstandsofen, da so mehr Gewähr für Temperaturkonstanz gegeben war.

Versuche, die angestellt wurden, um das Gemisch HCl/H_2 zu untersuchen, schlugen fehl, weil angeblich das Glas von dem Salzsäuregas angegriffen wurde. Dootston gab diese Versuche wieder auf und teilt keine Ergebnisse mit.

Die Versuche von Chapman und Dootston sind nicht sehr exakt ausgeführt und sind nur als qualitative Versuche aufzu-

fassen, da weder eine Prüfung auf Konzentrationsabhängigkeit noch auf Temperaturabhängigkeit erfolgte.

Sie zeigten aber doch, daß die Chapman'schen Formeln der Praxis mehr oder minder gerecht werden. Eine größere Anzahl von Forschern und Wissenschaftlern hat sich dann auch noch mit der experimentellen Seite der Thermodiffusion befaßt.

Elliot u. Masson (13) untersuchten Gemische von H_2/CO_2, He/CO_2 und H_2/He. Die Anordnung ihrer Apparatur war ähnlich derjenigen von Dootston, aber exakter ausgearbeitet. Der eine Teil wurde bei den Versuchen durch Eintauchen in schmelzendes Eis auf 0° C gehalten, während der andere Teil durch einen elektrischen Ofen bis auf ca. 500° C erhitzt werden konnte. Die Temperatur des heißen Teils konnte an einem mit Stickstoff gefüllten Quecksilberthermometer bis auf 0,5° genau abgelesen werden und blieb während der Versuchsdauer innerhalb von 4° konstant. Mit einer Töplerpumpe konnten Elliot und Masson ihre Apparatur evakuieren. — Der Reinheitsgrad der verwendeten Gase war hoch. Das Analyseverfahren war so, daß bei dem CO_2/H_2-Gemisch ersteres durch Kalilauge absorbiert und der Rest, bestehend aus Wasserstoff, gemessen wurde. Bei den Helium-Wasserstoffgemischen wurde letzterer durch Verbrennen über CuO zu H_2O und Auffangen in P_2O_5 vom Helium getrennt.

Den größten Entmischungseffekt in Bezug auf das Mischungsverhältnis fanden Elliot und Masson nahezu bei gleichen Anteilen der beiden Komponenten, wie die Chapman'sche Theorie es fordert. Dieses Optimummischverhältnis, wie man diese spezielle Zusammensetzung bezeichnen kann, liegt nach Elliot und Masson:

Beim Gemisch CO_2/H_2 bei ca. 45 % CO_2
Beim Gemisch CO_2/He bei ca. 40 % CO_2
Beim Gemisch He/H_2 bei ca. 40—45 % H_2

Bei einer Temperaturdifferenz von 490° (heißer Teil 490°, kalter 0°) fanden die beiden Forscher für ihre drei untersuchten Gaspaare folgende Werte:

CO_2/H_2 Entmischung etwas über 10 %
CO_2/He Entmischung etwas über 12 %
H_2/He Entmischung bis ca. 4 %

Elliot und Masson weisen in ihren Versuchen auf eine Besonderheit hin, die dem Helium eigen ist.

Gewöhnlich ist es so, daß das Entmischungsoptimum bei einer Mischung von ca. 40—45 % schwerem zu 55—60 % leichtem Gas liegt; man müßte also beim Gemisch He/H_2 erwarten, daß das Optimum bei 40—45 % He läge anstatt bei 40—45 % H_2. Weiter hängt die Entmischung von den Verschiedenheiten der Molekulargewichte ab; man müßte also beim Gemisch CO_2/H_2 einen größeren Effekt bekommen als beim He/CO_2. Das ist nicht der Fall. — Trotz dieser Unregelmäßigkeiten verhält sich in Gemischen von H_2/He das Helium wie das schwerere Gas und sammelt sich im kälteren Teil.

Wie an anderer Stelle noch berichtet wird, sind die von Elliot und Masson gefundenen Entmischungswerte und damit auch die k_t-Werte verhältnismäßig hoch, wie ein Vergleich mit den von Ibbs und mir gefundenen zeigt.

Wohl die umfangreichsten Messungen über thermische Gasdiffusion sind von dem Engländer T. L. Ibbs und seinen Mitarbeitern gemacht worden. Sie untersuchten die verschiedensten Gaspaare, deren Ergebnisse sie in sechs Veröffentlichungen mitteilten.

Ihre Untersuchungen führten Ibbs und Mitarbeiter nach zwei verschiedenen Methoden aus:

1. nach der statischen Methode, in der ein Gasvolumen vollkommen für sich abgeschlossen ist, und
2. nach der Strömungsmethode.

Beide Versuchsmethoden werden noch genauer beschrieben.

Zur Messung der durch die thermische Diffusion verursachten Konzentrationsverschiebung des Gasgemisches diente ein Katharometer, welches bei beiden Methoden benutzt wurde.

Dieses Instrument, welches von G. A. Shakespear (14) konstruiert und näher beschrieben ist, bestimmt die Konzentrationsänderung eines Gasgemisches nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode. Die Arbeitsweise dieses empfindlichen Instrumentes ist etwa so:

Zwei kleine Platinspiralen, durch einen Strom schwach geheizt, sind in zwei kleinen Wärmeleitfähigkeitsgefäßchen von ca. 1 cm^3 Volumen eingebaut. Die Platinspiralen dienen als Widerstandsthermometer und sind in geeigneter Weise mit einer Wheatstone'schen Brücke und einem Galvanometer verbunden. Das eine der beiden Leitfähigkeitsgefäße ist mit Luft gefüllt und geschlossen. Es dient nur als Vergleichsgefäß, während das andere mit dem Diffusionsapparat durch einen engen Spalt verbunden ist. Eine Konzentrationsverschiebung macht sich durch einen Ausschlag am Galvanometer bemerkbar und kann hiernach berechnet werden. — Beide Leitfähigkeitsgefäße können durch fließendes Wasser auf gleicher Temperatur gehalten werden. Die Genauigkeit dieser Analysenmethode gibt Ibbs mit 0,005 % an, allerdings nur in engen Konzentrationsbereichen.

Ibbs stellte Untersuchungen an an einem ruhenden, für sich abgeschlossenen Gemisch (statische Methode) und auch an einem strömenden Gemisch (Strömungsmethode). Seine Apparaturanordnung bestand im wesentlichen aus einem großen länglichen Glasgefäß von genau geeichtem Volumen (99,8 cm^3), welches sowohl durch einen elektrischen Ofen erhitzt als auch durch flüssige Luft oder Kältemischungen gekühlt werden konnte. Das untere Ende dieses Glasgefäßes war durch einen Spalt mit dem einen Wärmeleitfähigkeitsgefäß des Katharometers verbunden. Das sehr kleine Volumen dieses Gefäßchens (ca. 1 cm^3) bewirkte eine so schnelle Entmischung, daß das Gleichgewicht nach ungefähr vier Minuten eingestellt war. Der durch die Entmischung entstandene Konzentrationsunterschied ist dementsprechend in der Katharometerzelle sehr groß, während er bei dem großen Volumen des Glasgefäßes sehr viel kleiner ist.

Die Größe $\triangle\lambda$ stellt die Gesamtentmischung dar und setzt sich zusammen aus der Entmischung im heißen Teil und aus der Entmischung im kalten Teil. Bei der Ibbs'schen Methode wird aber nur der Teil wirklich analysiert, an dessen Ende das Katharometer sich befindet; die Konzentrationsverschiebung im größeren Teil wird von Ibbs jedesmal mit den Volumverhältnissen berechnet; hierbei treten unvermeidlich Fehler auf, wie schon G. und O. Blüh (15) feststellten, da sich das ziemlich große Zwischenvolumen zwischen heißem und kaltem Teil bei einer Berechnung wohl kaum genau berücksichtigen läßt.

Die Ibbs'sche Strömungsmethode unterscheidet sich kaum von der statischen. Das große Glasvolumen wird hier durch fließendes Wasser auf konstanter Temperatur gehalten. Ein genau analysiertes Mischgas strömt langsam durch dieses Gefäß; an einer Seite befindet sich ein kleines Ansatzrohr, welches elektrisch geheizt werden kann. In diesem Röhrchen stellt sich bei einer konstanten Temperatur eine für das durchströmende Mischgas ganz bestimmte andere Konzentration ein. Durch eine Kapillare kann man dem Ansatzzapfen Gasproben entnehmen und im Katharometer analysieren. — Die Einstellung bis zum Gleichgewicht dauert bei der Strömungsmethode etwas länger als bei der statischen; selbstverständlich muß auch hierbei wieder die Entmischung im kalten Teil in Rechnung gesetzt werden. Ibbs hat mit beiden Methoden gute und übereinstimmende Ergebnisse erzielt und keiner ist vor der anderen der Vorzug zu geben.

In seiner ersten Arbeit (16) über Thermodiffusion untersuchte Ibbs verschiedene Gemische von H_2/CO_2 und ging dabei herauf bis zu Temperaturen von 600°. Er nahm Konzentrationskurven auf und fand den Höhepunkt, also das Optimum der Entmischung bei ca. 40 % schwerem bezw. 60 % leichtem Gas. Er beschreibt genau die Apparatur und führte diese Untersuchungen nach der Strömungsmethode durch.

Im Jahre 1925 veröffentlichte Ibbs seine zweite Arbeit (17), wo er die statische Methode anwandte. Er unter-

suchte wiederum Gemische von H_2/CO_2 und fand mit den vorhergegangenen Untersuchungen Uebereinstimmung. Auch andere Gaspaare wurden von ihm gemessen, so H_2/N_2, N_2/CO_2, H_2/Ar und He/Ar.

Auf eine Arbeit von Ibbs und Underwood (18) soll etwas näher eingegangen werden. Die beiden Forscher untersuchten eine ganze Reihe von Gasgemischen bei derselben Temperaturdifferenz. Der größere Volumenteil wurde durch stetiges Durchblasen von Wasserdampf auf 100° gehalten, während der kalte Teil durch fließendes Wasser auf 10° konstant blieb. Ibbs und Underwood nahmen bei diesen Temperaturen Konzentrationsabhängigkeitskurven auf. Da sie auch Messungen an Gasgemischen durchführten, die von mir in einem allerdings größeren Temperaturbereich gemacht worden sind und an späterer Stelle noch verglichen bezw. korrigiert werden, seien die von ihnen durchgemessenen Systeme hier mitgeteilt. Sie untersuchten:

1. N_2/CO_2	4. O_2/CO_2	7. N_2/N_2O	10. H_2/N_2O
2. CO/CO_2	5. CO/H_2	8. O_2/N_2O	11. C_2H_4/H_2
3. H_2/CO_2	6. N_2/H_2	9. CO/N_2O	

Außerdem sind in Figur 8 die vorgenannten Messungsergebnisse, soweit sie nicht noch genauer gemessen wurden, im Diagramm %Entm. Diff. zu log $\frac{T_2}{T_1}$ mit eingezeichnet.

Die Gase für ihre Untersuchung entnahmen Ibbs und Underwood den handelsüblichen Stahlflaschen; 100%ige Reinheit, auf die bei den von mir durchgeführten Messungen ganz besonderer Wert gelegt wurde, war hier wohl nie vorhanden. So enthielt das Aethylen noch 1 — 1,5 % H_2 als Verunreinigung, während der Sauerstoff noch ca 3 % Argon enthielt. Jedoch ist wohl Wert darauf gelegt worden, daß diese Verunreinigungen keinen allzu großen Einfluß ausübten.

Ibbs und Underwood nahmen an, daß die Konzentrationsabhängigkeitskurven (Ordinate: %Entmisch. Diff., Abszisse: Konzentration) fast symmetrisch laufen, d. h. ihren Höhepunkt bei der Mischung 50 %/50 % haben, wenn der Massen-

unterschied eines Gaspaares klein ist. (Beispiel: O_2/CO_2; O_2/N_2O; N_2/CO_2; CO/CO_2; N_2/N_2O; CO/N_2O). Sie folgern daraus, daß deshalb bei Gemischen, deren eine Komponente aus Wasserstoff besteht, also meistens die Massenunterschiede sehr groß sind, die Kurven unsymmetrisch sind und ihren Höhepunkt schon gewöhnlich bei ca 40 % der schweren Gaskomponente haben.

Interessant ist, daß die Konzentrationskurve von CO_2/O_2 und N_2O/O_2 fast direkt zusammenfallen; N_2O/O_2 liegt noch etwas höher, sodaß das N_2O-Molekül als ein wenig härter erscheint als das CO_2-Molekül (vgl. Fig. 8); die Molekulargewichte sind gleich; die Forscher nehmen aber an, daß sich die Gase in der Lage der Atomkerne im Molekül unterscheiden; aus Viskositätsmessungen hat man gefunden, daß die Molekülradien etwas differieren. Ibbs und Underwood vergleichen dann noch CO und N_2, weil sie ähnliches Verhalten bei der thermischen Entmischung zeigen und sie ziehen daraus Schlüsse auf den Bau der Moleküle.

Ein Vergleich mit den Werten von Elliot und Masson zeigt, daß diese von Ibbs und Underwood gefundenen Werte tiefer liegen.

T. L. Ibbs und K. E. Grew und A. A. Hirst (19) untersuchten auf eine Anregung von S. Chapman die thermische Entmischung bei niedrigen Temperaturen. In diesem Falle wurde der große Volumenteil von einem Dewargefäß eingeschlossen und mit geeigneten Flüssigkeiten gekühlt. Bei dieser Versuchsanordnung bildet also die Katharometerzelle den „heißen Teil".

Es war nicht leicht, bis zu den Temperaturen der flüssigen Luft herunter konstante niedrige Temperaturen zu erhalten. Es wurden zunächst Kältemischungen angewandt, so Eis und Kochsalz, Kohlensäureschnee und Aceton, dann flüssiges Pentan, flüssiges Pentan, in dem ein Röhrchen mit flüssiger Luft eintauchte, mit flüssiger Luft getränkte Baumwolle und schließlich flüssige Luft selbst.

Für die Mischungen von H_2/CO_2, H_2/N_2O, H_2/C_2H_4, wo eine

Komponente sich leicht verflüssigt, finden die Beobachter, daß gewöhnlich die Entmischungsdifferenz bis fast bis zum Verflüssigungspunkt proportional dem log $\frac{T_2}{T_1}$ ist, also auch k_t konstant ist, während bei H_2/N_2, H_2/CO und H_2/Ar die Entmischung zunächst dem log $\frac{T_2}{T_1}$ proportional ist, aber zu den tieferen Temperaturen hin allmählich abfällt. k_t wird also kleiner. Daraus ist zu schließen, daß der Maxwell'sche Entfernungsexponent s kleiner wird, also die Moleküle bei tieferen Temperaturen weicher werden. Dieser Umstand schließt die Möglichkeit ein, daß die zwischen den Molekülen wirksamen Anziehungskräfte, die bei der Chapman'schen Theorie nicht berücksichtigt sind, bei tiefen Temperaturen so groß werden, daß sie eine Unstimmigkeit in vorgenannter Theorie verursachen. — In dieser Arbeit von Ibbs wurde der Effekt auch auf Druckabhängigkeit untersucht, aber nur innerhalb einer Atmosphäre; es wurde keine Aenderung der Entmischung festgestellt.

Ibbs und Grew (20) untersuchten in einer anderen Arbeit Mischungen von Edelgasen (bis — 190° C) und stellten auch hier einen allmählichen Abfall von k_t bei niedrigen Temperaturen fest.

Der Australier Lugg (21) untersuchte auch Gemische von H_2/CO_2 zwischen den Temperaturen von 29° (kalter Teil) und 500°. Bei höheren Temperaturen konnte er nicht messen, da der heiße Rohrteil, der aus Glas bestand, erweichte und zusammenfiel. Er errechnete aus seinen Versuchen die k_t -Werte und fand, daß k_t mit steigender Temperatur wächst, d. h. daß die logarithmische Chapman'sche Formel:

$$k_t = \frac{\triangle \lambda}{\ln \frac{T_2}{T_1}}$$

bei hohen Temperaturen nicht mehr streng gültig ist.

In der zuletzt von Ibbs und Mitarbeitern veröffentlichten Arbeit stellten Ibbs und Wakeman (22) bei Messungen an CO_2/H_2-Gemischen fest, daß der Wert von k_t nicht allmählich,

wie Lugg beobachtete, sondern bei einer bestimmten Temperatur sich sprunghaft ändert. Die merkwürdige Erscheinung wurde auch noch an N_2/CO_2-Gemischen festgestellt, während sie am System H_2/N_2 nicht beobachtet wurde. Sie muß also charakteristisch für das CO_2-Molekül sein. Die Verfasser greifen auf Luggs Arbeiten zurück und finden auch hier einen Knick, dem Lugg nicht besondere Aufmerksamkeit schenkte. Ibbs und Wakeman finden diesen Knick- oder Umwandlungspunkt bei ca. 145°, während er nach Luggs Messungen bei ca. 204° liegt.

Die beiden Forscher nehmen an, daß bei dem Punkt, wo k_t sich ändert, eine Aenderung des molekularen Kraftfeldes vor sich geht, was ja auch aus der Chapman'schen Theorie sofort zu schließen ist; an angestellten Messungen finden sie, daß auch die Viskosität sich bei ca. 144° ändert, und sie kommen zu dem Schluß, daß unterhalb von 144° das gestreckte, weichere Molekülmodell des CO_2 vorliegt, während oberhalb von 144° die gestreckte Form in die gewinkelte Molekülform übergegangen ist.

Die erste Abhandlung über die thermische Gasdiffusion in deutscher Sprache ist die Arbeit von G. u. O. Blüh (15). In anschaulicher Art und nach der zeitlichen Entwicklung werden in ganz knapper Form die meisten bisherigen Arbeiten über die Thermodiffusion behandelt. G. und O. Blüh bestimmten die Konzentrationsverschiebung der Untersuchungsgase bei der Entmischung durch ein besonders konstruiertes Interferometer; aus der Aenderung des Brechungsexponenten der Gasgemische bestimmten die beiden Forscher die jeweiligen Konzentrationen.

Untersucht wurden Gemische von H_2/CO_2 und H_2/N_2. Der lineare Zusammenhang zwischen $\triangle \lambda$ und dem log $\frac{T_2}{T_1}$ wird gut befolgt, nur bei tiefen Temperaturen wurden Abweichungen gefunden. (Vgl. Ibbs, Grew und Hirst (19) oder Seite 21 der vorliegenden Arbeit).

Die von diesen Forschern aufgenommenen Konzentrationsabhängigkeitskurven für N_2/H_2 zeigen merkwürdiger-

weise ihren Höhepunkt bei 50 % zu 50 %, was gegen die Chapman'sche Theorie ist und auch gegen die Annahme von Ibbs (Vgl. Ibbs und Underwood (18) oder Seite 20 der vorliegenden Arbeit).

G. und O. Blüh konnten die größere Entmischung von N_2/H_2 gegenüber von CO_2/H_2 (trotz des größeren Massenunterschiedes im letzteren Gemisch), die schon von Ibbs (17) (18) bemerkt wurde, bestätigen. Sie erklären diese Besonderheit durch die Härteunterschiede der beiden Molekeln (N_2, s = 9,3; CO_2, s = 5,3) (5) und durch das Auftreten von größeren van der Waals'schen Kräften bei der CO_2-Molekel.

Aehnliche Erfahrungen, wie sie von Schmahl und Knepper (1) gemacht wurden und diese zur genaueren Untersuchung der thermischen Diffusion veranlaßten, führten auch Emmett und Shultz auf die Erscheinung. Auch sie maßen Gleichgewichte nach der statischen Methode und fanden bei ihren Analysen Unregelmäßigkeiten. In ihrer ersten Arbeit (23), zeigten sie, daß die Gleichgewichtskonstanten des Gleichgewichts: $FeO + H_2 \rightleftharpoons Fe + H_2O$, über die schon Eastman und Evans (24) berichtet haben, bei Messungen nach der statischen Methode ca. 40 % höher liegen als bei Messungen nach einer Strömungsmethode. Ueberdies sind die Werte eines strömenden Systems in guter Uebereinstimmung mit den Konstanten, die theoretisch mit Hilfe bekannter Gleichgewichtsdaten und Gleichgewichtskonstanten berechnet wurden.

Anfänglich nahmen Emmett und Shultz an, daß sowohl bei Oxydations- als auch bei Reduktionsgleichgewichtsmessungen die unterschiedlichen Analysenwerte auf einen Oberflächeneffekt zurückzuführen seien. Dieser Effekt sei dadurch hervorgerufen, daß die Oxydation der Oberflächenatome eines Metalls bezw. die Reduktion der Oberfläche eines Oxyds mit einer anderen Aenderung der freien Energie verbunden sei als die entsprechenden Reaktionen mit der Hauptmasse des Stoffes.

Diese Annahme konnte nicht aufrechterhalten bleiben, als die beiden Forscher den Einfluß der thermischen Diffusion auf statische Gleichgewichtsmessungen entdeckten (25). Nur durch diese Erscheinung läßt sich das viel zu hohe Wasserdampf-Wasserstoff-Verhältnis erklären. Bei einer statischen Apparaturanordnung reichert sich das schwerere Gas, hier der Wasserdampf, in dem Teil des Reaktionsrohres an, der außerhalb des Ofens liegt, während nur über dem Bodenkörper selbst im Ofen die wirklichen Gleichgewichtsbedingungen vorliegen.

Emmett und Shultz führten nun in ein Reaktionsrohr ihrer statischen Apparatur eine Quarzkapillare ein, die bis oberhalb des Bodenkörpers reichte. Durch diese konnte man die Gaszusammensetzung, die wirklich über dem Bodenkörper herrschte, abnehmen und analysieren. Die Werte sind in Uebereinstimmung mit den Ergebnissen nach ihrer strömenden Methode (Tabelle A, Spalte 4 und 6).

Tabelle A.

Temp. i. Ofen (Grad C)	feste Phasen	Bruchteile Wasserdampf			
		i. kalt. Teil	i. warm. Teil	i. statisch. Vers. von Eastmann u. Evans	i. fließend. Vers. von Emmett u. Shultz
700	Fe-FeO	0,57	0,41	0,584	0,422
800	Fe-FeO	0,71	0,48	0,706	0,499
900	Fe-FeO	0,82	0,55	0,822	0,594
1000	Fe-FeO	0,97	0,67	0,937	0,669

Gleichzeitig wurde auch die Gaszusammensetzung im kalten Rohrteil gemessen. Diese Werte zeigen Uebereinstimmung mit entsprechenden von Eastman und Evans (Tabelle A, Spalte 3 und 5).

Tabelle A zeigt eindeutig, daß die Hauptursache der Unregelmäßigkeiten im System Fe-H-O die thermische Entmischung ist.

Emmett und Shultz haben zum ersten Mal die thermische Diffusion mit der Messung von Gleichgewichten in Verbindung gebracht, aber ihre Arbeiten haben den Mangel, daß der Effekt nach dieser Richtung nicht systematisch untersucht wurde, sodaß man keine Schlüsse ziehen kann, wie groß in einem bestimmten Fall die Fehlerquelle infolge thermischer Entmischung sein kann.

Einige weitere Arbeiten über die thermische Diffusion seien nur erwähnt.

John Chipman und M. G. Fontana (26) untersuchten den Effekt an einer heißen Metalloberfläche. E. D. Eastman und Ruben (27) bestätigten die Untersuchungen von Emmett und Shultz über ihre Gleichgewichtsmessungen.

Eine Arbeit von Boudier (28), in welcher der Mergeteffekt beschrieben wird, zeigt, daß die thermische Diffusion von allgemeinerer Bedeutung ist. Merget, ein französischer Botaniker, fand 1871 an den Blättern der Lotosblume, daß ein Temperaturunterschied in den einzelnen Zellen eine Konzentrationsänderung hervorruft, die bisweilen einen bedeutenden Einfluß auf die Belüftungsverhältnisse von Blättern und Stengeln hat.

H. Reinhold und E. Schulz (4) fanden, daß auch eine Entmischung im festen Zustande, und zwar in Mischkristallen auftreten kann. Man kann diese Erscheinung als einen Ludwig-Soret-Effekt in festen Körpern bezeichnen. — Hier hängt der Effekt von der relativen Beweglichkeit der Ionen ab. Er ist umso größer, je größer der Temperaturkoeffizient der relativen Ionenbeweglichkeit ist. Die thermolytischen Konzentrationsverschiebungen gehen in der Weise vor sich, daß die Ionen mit positivem Temperaturkoeffizienten der Ueberführungszahl in Richtung des Temperaturgefälles, die Ionen mit negativem Temperaturkoeffizient in entgegengesetzter Richtung wandern. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn

sich in dem nicht isothermen System die Konzentrationsverhältnisse so eingestellt haben, daß überall Mischkristalle mit gleichen Ueberführungszahlen vorliegen. Die Kurven: Konzentration zu Temperatur eines im stationären Zustand befindlichen Systems stellen daher zugleich Kurven gleicher Ueberführungszahlen dar. So ist es möglich, wenn man die Ueberführungszahlen in einem gegebenen Temperaturgebiet kennt, den Diffusionseffekt zu berechnen. Die Effekte belaufen sich bei 214° für das System CuBr — AgBr bis auf ca. 9 Mol %.

Am Schluß der Arbeit ist noch einmal in einer Tabelle (Tabelle a) eine Uebersicht über die bisher durchgemessenen Gaspaare gegeben.

---

4. Darstellung der reinen Gase, Beschreibung der Apparatur und Arbeitsweise.

Darstellung der reinen Gase.

Für die Untersuchungen war es erforderlich, eine größere Anzahl reiner Gase herzustellen. Es ist leicht verständlich, daß hierauf ein besonders großes Gewicht gelegt werden mußte, denn wenn ein Gas eine Verunreinigung eines anderen von einem beträchtlich verschiedenen Molekulargewicht enthält, so könnte dieser Umstand den wirklichen Entmischungseffekt doch schon derart erhöhen, daß man diesen Fehler nicht vernachlässigen dürfte. Wie aus den bisher vorliegenden Arbeiten ersichtlich ist, entnahmen die meisten Forscher ihre Gase den handelsüblichen Stahlflaschen. Eine Gewähr für äußerste Reinheit war so nicht gegeben, und es ist wahrscheinlich, daß die Resultate nicht immer ganz genau der wirklichen Gleichgewichtslage entsprechen.

Methan.

Methan war das einzige Gas, welches aus einer Stahlbombe genommen wurde. Es ist von der Concordia Bergbau-

A.-G. in Oberhausen bezogen worden. — Zur Reinigung wurde es zweimal verflüssigt und fraktioniert destilliert. Das erste Mal wurde nur die Mittelfraktion weiterverarbeitet und das zweite Mal wieder nur die Mittelfraktion als reines Methan in drei Liter fassende Glasballons gepreßt. Das geschah in der Weise, daß unter dem Druck des siedenden Methans das Gas in die Ballons gedrückt wurde. Der so erzeugte Druck betrug 3 bis 4 Atmosphären. Die bei der Prüfung des Gases auf Reinheit gemachten Analysen waren 99,85 % und 99,82 %. Die Glasballons waren mit einem Kugelschliff versehen und konnten so an die Apparatur hochvakuumdicht angeschlossen werden.

Kohlenoxyd.

CO wurde aus Schwefelsäure (für forensische Zwecke) und Ameisensäure (p. a.) gewonnen, derart, daß die Ameisensäure durch einen Tropftrichter mit Schliff in die Schwefelsäure tropfen konnte. Die Zuführung der Ameisensäure wurde so geregelt, daß sich ein langsamer Strom von CO entwickelte. Diese Entwicklungsapparatur war mit Kugelschliffen, die sich für diese Zwecke sehr gut bewährten, mit der Apparatur verbunden. Das Kohlenoxyd wurde zur Reinigung und Trocknung zunächst durch 30%ige Kalilauge, dann durch ein U-Rohr mit festem KOH geleitet und nach Passieren eines P_2O_5-Gefäßes in einem Quecksilbergasometer der Apparatur aufbewahrt. Wenn genügend CO entwickelt war, wurde der Weg zur Apparatur abgesperrt und die Entwicklungsapparatur an einer Ableitung ins Freie angeschlossen. Diese Leitung, die das überschüssig sich entwickelnde CO sofort ins Freie führte, wurde von der Außenluft durch eine Waschflasche mit konzentrierter H_2SO_4 abgeschlossen. — Zur Prüfung auf Reinheit wurde das Kohlenoxyd über Kupferoxyd in einem kleinen elektrischen Ofen, der mit der Apparatur durch einen Schliff verbunden war, bei 400° zu CO_2 verbrannt. Dieses Gas mußte sich, falls das CO von Verunreinigungen frei war, als 100%iges CO_2 erweisen. Analysenwerte: 99,96 %; 100 %; 100 %.

Wasserstoff und Sauerstoff.

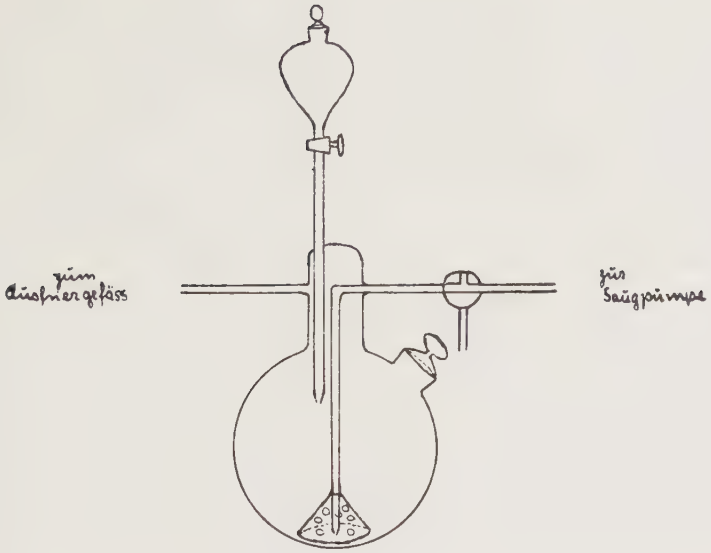
H_2 und O_2 wurden durch Elektrolyse von 30%iger Kalilauge gewonnen. Das Elektrolysiergefäß war so eingerichtet, daß beide Gase unter je einer Glasglocke an Nickelnetzelektroden entwickelt wurden. Die angelegte Spannung betrug 24 Volt und konnte durch einen Widerstand geregelt werden. Die Gase wurden zunächst durch 30%ige Kalilauge geleitet, dann über Kupfer bezw. Kupfer-Oxyd in einem elektrischen Ofen erhitzt und nach Durchströmen durch ein U-Rohr mit fester KOH und Trocknung über P_2O_5 in einem Quecksilbergasometer oder einem Glasballon aufgefangen. — Die Analyse des Wasserstoffs geschah durch Verbrennen mit reinem Sauerstoff und die des Sauerstoffs geschah durch Verbrennen mit reinem Wasserstoff. Analysenwerte für beide Gase: 100 %.

Kohlendioxyd.

CO_2, welches in großer Menge zu vorliegenden Messungen nötig war, wurde durch Erhitzen von $MgCO_3$ (p. a. Merck) über dessen Zersetzungsdruck im elektrischen Ofen erhalten. (Ueber Zersetzungsdrucke siehe Landolt-Börnstein, Phys. Chem. Tab. 5. Aufl. 1. Ergzgsbd. S. 302a). Das gekörnte Magnesiumkarbonat lag in einem weiten Porzellanrohr, das oben einen passenden Schliff besaß. Durch Picein war dieser hochvakuumdicht mit dem Porzellanrohr verkittet. Eine Asbestscheibe schützte die Stelle vor zu starker Erwärmung. Ein Kugelschliff verband die CO_2-Entwicklungseinrichtung mit der Apparatur, sodaß sie vollständig evakuiert werden konnte. Analysenwerte des CO_2: 99,96 %; 100 %; 99,99 %.

Schwefelwasserstoff.

H_2S wurde in einer gesonderten Apparatur hergestellt aus verdünnter H_2SO_4 (für forensische Zwecke) und FeS (p. a.).



Skizze 1

Skizze 1 zeigt die Anordnung. Sie ähnelt der CO-Entwicklungsapparatur, nur unterscheidet sie sich dadurch, daß hier eine Möglichkeit geschaffen werden mußte, die verbrauchte Schwefelsäure und den hauptsächlich aus $FeSO_4$ bestehenden Bodensatz abzusaugen. Zu diesem Zwecke wurde ein unten trichterförmig geformtes, durchbohrtes Rohr, welches beinahe bis auf den Boden des Reaktionskolbens reichte, am Kolbenhals angeblasen. Mittels einer Saugpumpe konnte man den Rückstand entfernen. — Nach zweimaliger Verflüssigung (Aceton + feste Kohlensäure) und Fraktionierung wurde das Gas auf Druckballons gefüllt und so zur Messung verwandt. Die Reinheitsprüfung ergab einen Wert von 99,92 %.

Salzsäuregas.

Die Gewinnung des Chlorwasserstoffs geschah in der Weise, daß man mittels eines Tropftrichters Schwefelsäure langsam zu Ammoniumchlorid (p. a.) tropfen ließ. Auch diese Einrichtung konnte an die Hochvakuumapparatur angeschlossen werden, sodaß längeres Spülen nicht nötig war. Das

Gas wurde zweimal verflüssigt und durch Fraktionieren gereinigt, wobei sich das Gemisch Aceton/Kohlensäure als Kühlmittel nicht als besonders geeignet erwies. Es gelang aber dennoch, ein reines Gas zu bekommen. Analysenwert: 99,75 %. Wenn dieser Wert eine geringe Abweichung von 100 % aufweist, so liegt das daran, daß bei den ersten Analysen mit Salzsäuregas durch Umsetzung mit Quecksilber sich Kalomel bildete. Bei den späteren Analysen konnte durch besondere Maßnahmen die Zeit zur Ausführung einer Analyse so herabgesetzt werden, daß eine Reaktion von HCl mit Hg nicht mehr eintrat.

Apparatur und Arbeitsweise.

Alle Messungen wurden in einer besonders für die Untersuchung der thermischen Diffusion konstruierten Apparatur vorgenommen. Sie bestand im wesentlichen aus zwei Oefen mit je zwei Meßrohren, einer Töplerpumpe, die zum Abnehmen der zu analysierenden Gase diente und auch zur Prüfung des Hochvakuums; es muß noch besonders erwähnt werden, daß die ganze Apparatur ein mehr oder weniger kompliziert geblasenes Gebilde war und kein Stück Gummi oder irgendein anderes Dichtungsmittel verwandt zu werden brauchte. Wo es nicht zu umgehen war und bewegliche, öfter auszuwechselnde Apparaturteile, mit der Hauptapparatur verbunden werden mußten, wie z. B. die Meßrohre selbst, wurden Kugelschliffe oder gewöhnliche Schliffe verwandt. Es war möglich, die Apparatur durch eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe in Verbindung mit einer gut wirkenden Oelpumpe vollständig zu evakuieren. Nach einmaligem Auspumpen des ganzen Röhrensystems blieb dieses wochenlang völlig luftleer. —

Zum Fetten der Hähne benutzte ich ein besonders gutes Hochvakuumfett.

An die Apparatur war ferner ein Manometer angeblasen, das sogenannte Hauptmanometer, welches auf einer Präzisionsspiegelskala montiert war und so gestattete, Drucke bis

auf 0,1 mm exakt abzulesen. Allerdings ließ dieses Instrument nur Druckablesungen bis etwas über 1 Atmosphäre zu; da aber bei den späteren Druckversuchen Drucke von ca. 4 Atmosphären gemessen wurden, mußte noch ein zweites, ein Kapillardruckmanometer angeblasen werden. Mit diesem konnte man durch isotherme Kompression einer kleinen Gasmenge nach dem Boyle Mariotte'schen Gesetz ($p \cdot v = konst.$) bequem Drucke von einigen Atmosphären ablesen.

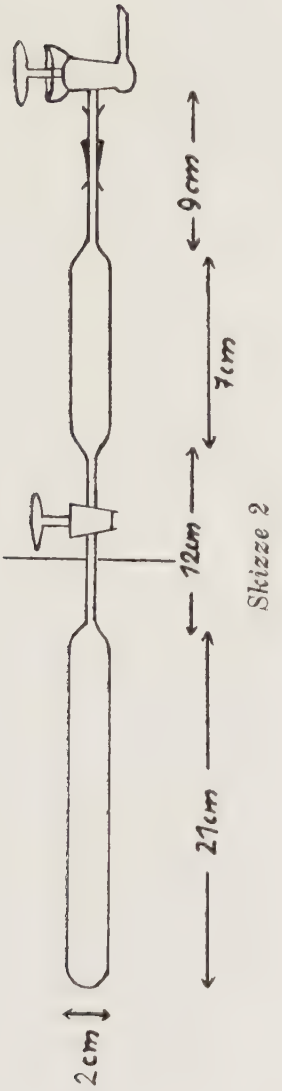
Zwei Gasometer, mit der Apparatur fest verbunden, dienten zur Aufnahme der verschiedenen Gase. Sie waren so eingerichtet, daß die Glocke durch Quecksilber von der Außenluft getrennt war. Durch mehrmaliges Spülen mit dem zur Aufnahme bestimmten Gas, wurde der „tote Raum", d. i. der innere Raum zwischen der Glocke und dem Quecksilber, von Luft oder anderen Gasen befreit. Ein Auspumpen dieses toten Raumes ist ja nicht möglich, da man auf diese Weise das Quecksilber des Gasometers in das Röhrensystem der Apparatur pumpen würde.

Fünf Druckballons dienten zur Aufnahme von Gasen bezw. von Gasgemischen und waren fest mit der Apparatur verblasen. Drei dieser Ballons faßten ca. drei Liter, zwei waren kleiner und genau geeicht und dienten zum Eichen der Meßrohre, als die Entmischung in Abhängigkeit von der Volumänderung untersucht wurde. Gase konnten in beliebigem Verhältnis mit Hilfe von Druckablesungen am Manometer gemischt werden. Es hat sich bei dieser Mischung von Gasen in derartig großen Ballons als notwendig erwiesen, etwa drei Tage von der Mischung eines Gases bis zu seiner Verwendung zu warten; in dieser Zeit ist das Gas durch Diffusion homogen geworden. Trotz alledem wurden während der einzelnen Versuche immer wieder Kontrollanalysen des Mischgases ausgeführt.

Für die Messungen in dieser Arbeit war eine große Anzahl verschiedener Gasgemische nötig, also auch eine größere Menge Gasballons, wenn nicht durch die Zeit, die die Gase brauchen, sich durchzumischen, das Arbeitstempo zu sehr be-

einträchtigt werden sollte; es standen ja nicht alle Ballons für Gemische zur Verfügung, da immer einige davon zur Aufbewahrung von reinen Gasen benötigt wurden. Diese sollten nicht immer erst wieder entwickelt werden, wenn sie des öfteren in kleinen Mengen gebraucht wurden, um z. B. die Konzentration eines Gemisches etwas zu ändern. Um nun aber andererseits nicht durch Anblasen weiterer Ballons die Apparatur zu kompliziert zu gestalten, befand sich an passender Stelle ein Kugelschliff an der Apparatur und entsprechende Gegenstücke an verschiedenen Kolben. So war immer die Möglichkeit gegeben, diese Vorsatzballons, wie man sie nennen könnte, hochvakuumdicht an die Apparatur anzuschließen und nach Gebrauch abzunehmen und durch andere zu ersetzen. Diese Anordnung hat sich als außerordentlich vorteilhaft erwiesen.

Ueber die eigentlichen Hauptteile der Apparatur, über die Entmischungsapparate, ist verhältnismäßig wenig zu sagen. Die Rohre, in denen die eigentliche Entmischung stattfindet, bestehen, wie Skizze 2 zeigt, aus zwei Teilen, dem heißen Teil und dem kalten Teil. Bei mir waren sie so eingerichtet, daß beide bei ca. 800° C gleiches Gasvolumen besaßen. Beide Rohrteile standen durch ein 5 mm weites Glasrohr und einen ebenso weit gebohrten Hahn in Verbindung und waren bei Versuchen bis zu 500° C aus Jenaer Glas gefertigt, aus einem Stück geblasen. Durch einen Normalschliff waren diese Glasrohre mit der Apparatur verbunden. Sie konnten nicht direkt an die Apparatur angeblasen werden, da Jenaer Glas sich nicht mit gewöhnlichem Glas verschmelzen läßt. Bis zum Verbindungshahn wird der eine Rohrteil, der heiße Teil, in den Ofen gesteckt. Eine Asbestscheibe, auf der nach der Seite zum Ofen hin eine ebenso große Scheibe aus Kupferblech aufgenietet war, zum besseren Ableiten der Ofenhitze, wurde noch zwischen Verbindungshahn und Ofen übergeschoben; sie diente als wirksame Trennungsmauer zwischen heißem und kaltem Teil. Die Temperatur des kalten Teils schwankte mit der Zimmertemperatur zwischen 19 und 23°.



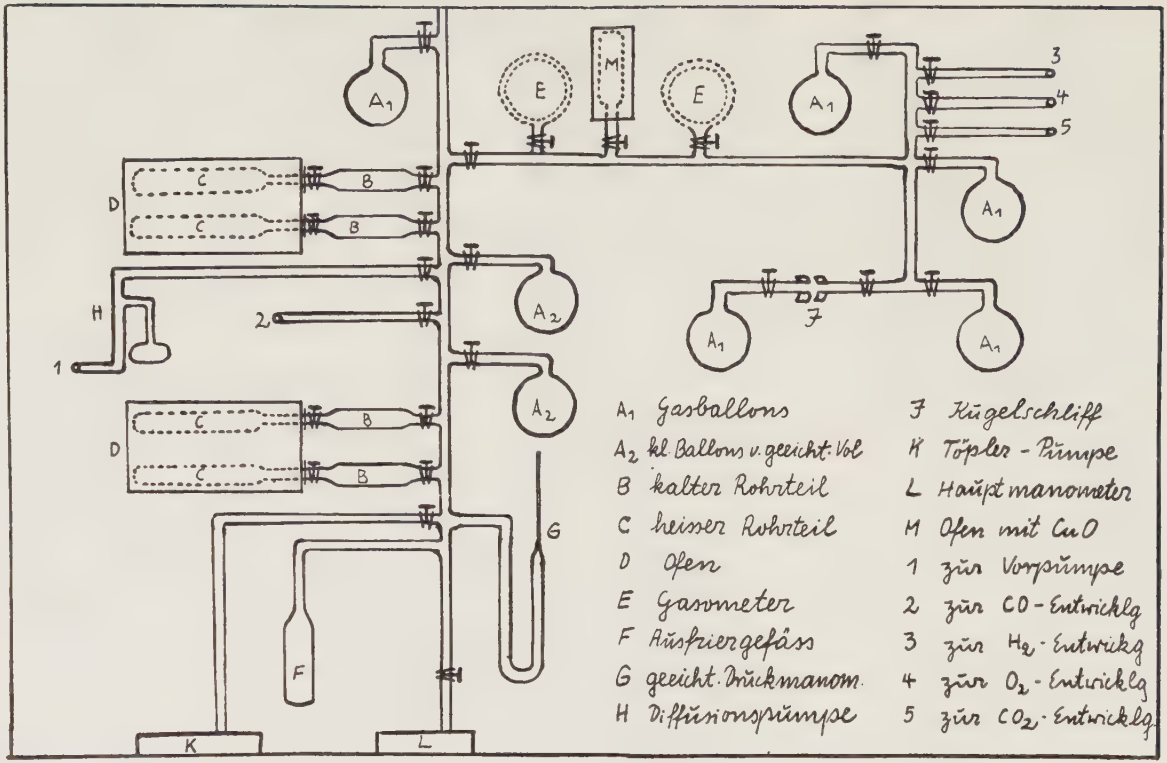
Skizze 2

Für Messungen über 500° konnte ein Meßrohr aus Jenaer Glas nicht mehr verwandt werden, da es bei ca 550° und einem Druck von 300 mm erweichte und zusammenfiel. Für

Messungen über 500° wurde daher der heiße Teil aus Pythagorasmasse der Fa. Haldenwanger, Berlin-Spandau hergestellt und durch einen Schliff, der mit Picein abgedichtet wurde, mit dem kalten Teil des Reaktionsrohres verbunden, und zwar so, daß sich der Schliff direkt am Verbindungshahn des heißen zum kalten Rohrteil befand. So wurde ein allmählicher Unterschied von heiß nach kalt vermieden. Die Pythagorasrohre hielten bei 1000° noch hochvakuumdicht, sodaß ein exaktes Messen auch bei hohen Temperaturen möglich war.

Im folgenden soll noch kurz die Durchführung einer Messung geschildert werden. Es soll eine Entmischung bei 300 mm gemessen werden.

Zunächst wird mittels Oelpumpe und Quecksilberdiffusionspumpe das Röhrensystem vollständig luftleer gepumpt und mit der Töplerpumpe geprüft, ob Hochvakuum vorhanden ist. — Die Apparatur ist nun evakuiert und sie wird von der Pumpe abgeschlossen. Vorsichtig öffnet man jetzt den Hahn des Gasballons, der das Mischgas enthält und gleichzeitig beobachtet man das Manometer. Langsam strömt das Mischgas, wie man am stetig steigenden Manometer sieht, in das Röhrensystem und in den kalten und heißen Teil des Versuchsrohres. Bei 300 mm Druck wird der Hahn des Mischgaskolbens geschlossen und auch sofort der Verbindungshahn des Meßrohres mit der übrigen Apparatur, während der Hahn zwischen heißem und kaltem Teil selbstverständlich offen bleibt, weil hier die eigentliche Entmischung vor sich geht. Die Uhrzeit wird abgelesen und eingetragen. Dann folgt das Leerpumpen der Apparatur, während das im Reaktionsrohr abgeschlossene Gas der Entmischung überlassen ist. Wenn das Gleichgewicht sich eingestellt hat, schließt man den Verbindungshahn zwischen heißem und kaltem Teil und analysiert beide Teile für sich (Differenz = %Entmisch. Diff.). Wie schon erwähnt, dient die Töplerpumpe nicht nur zur Prüfung des Vakuums, sondern auch zur Abnahme der zu analysierenden Gase.


A1 Gasballons
A2 kl Ballons v. geeicht. Vol
B kalter Rohrteil
C heisser Rohrteil
D Ofen
E Gasometer
F Ausspiergefäss
G geeicht. Druckmanom.
H Diffusionspumpe
F Kügelschliff
K Töpler - Pumpe
L Hauptmanometer
M Ofen mit CuO
1 zur Vorpumpe
2 zur CO - Entwicklg
3 zur H2 - Entwicklg
4 zur O2 - Entwicklg
5 zur CO2 - Entwicklg

Skizze 3

Skizze 3 zeigt die schematische Darstellung der Apparatur.

Mit den beiden Oefen, Drahtwiderstandsöfen, konnte man Temperaturen bis über 1000° erzielen. Durch einen modernen Röhrenregler wurde die Spannung des verwendeten Stromes so konstant gehalten, daß Temperaturschwankungen über ± 1° nicht vorkamen. Die Temperaturen wurden mit Thermo-Elementen aus Pt-PtRh in Verbindung mit einem Präzisionsmillivoltmeter gemessen. — Als Wärmeausgleich im Ofen diente ein Block aus Sichromalstahl, in dem die Meßrohre und das Thermoelement durch passende Bohrungen eingeführt waren.

Gasanalyse.

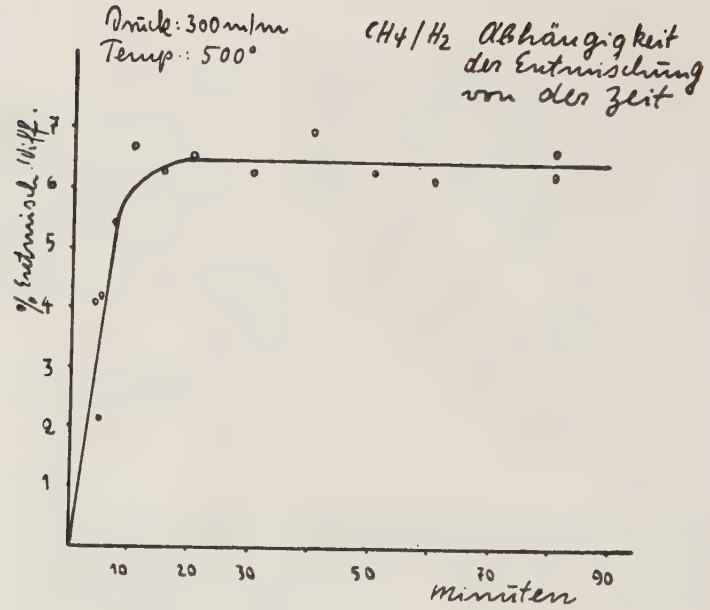
Für die vielen Gasanalysen, die ich im Verlauf dieser Arbeit ausführen mußte, hat sich die im Schenck'schen Laboratorium ausgearbeitete, verbesserte Orsatapparatur gut bewährt. Die Analysen sind exakt bis auf 0,1%. Es erübrigt sich, hier auf die Arbeitsweise der Apparatur einzugehen, da sie von R. Schenck und Th. Dingmann (29) genau beschrieben und erklärt ist; jedoch wurde der elektrische Einstellkontakt durch eine einfache Nadel aus farbigem Glas ersetzt. — Nur einiges Grundsätzliche sei hier gesagt.

Die Gasgemische wurden nach dem allgemein üblichen Verfahren durch Absorption analysiert. — Die Bestimmung des Methans erfolgte durch Verbrennung mit Sauerstoff zu CO_2 an einer glühenden Platinspirale, woran sich die Absorption des CO_2 durch 30%ige Kalilauge anschloß. Bei CH_4/H_2-Gemischen über 50 % CH_4 wurde die alte Erfahrungstatsache (30), daß man solche Gemische mit Wasserstoff verdünnen muß, um richtige Werte zu erhalten, bestätigt gefunden. Ohne Verdünnung erhält man zu niedrige Werte für Methan. — H_2S absorbierte ich durch übersättigte Kalilauge, da eine 30%ige Lösung keine exakten Werte geben soll (1). HCl wurde ebenso wie CO_2 durch 30%ige Kalilauge absorbiert.

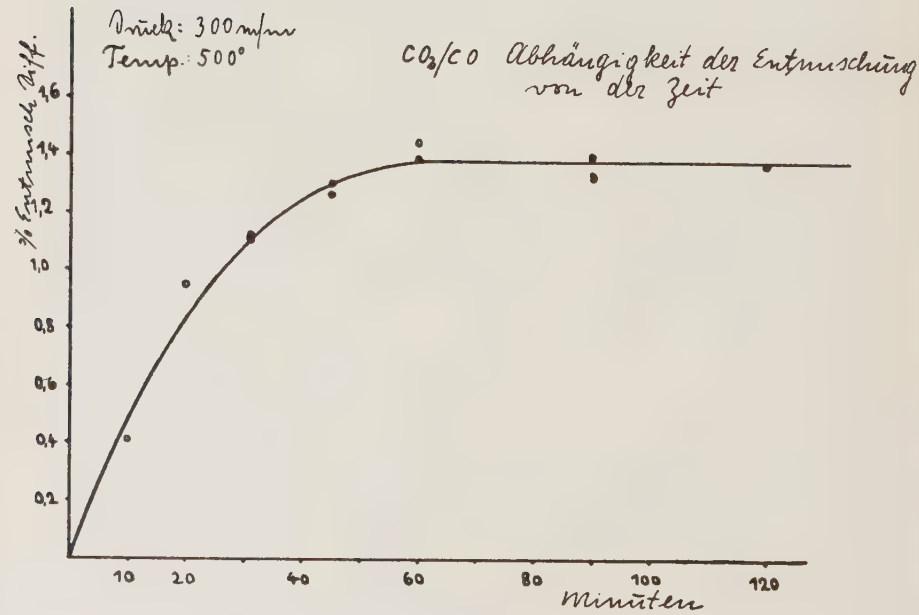
5. Eigene Versuchsergebnisse.

Die Versuchsergebnisse sind in der Weise angeordnet, daß die durchgemessenen Systeme CO_2/H_2, CO_2/CO, CH_4/H_2, HCl/H_2 und CO_2/O_2 bei der Erörterung einer Abhängigkeit gleich alle besprochen sind; es ist also nicht jedes System in seinen Abhängigkeiten für sich behandelt. So ist ein besserer Ueberblick und ein besserer Vergleich der Systeme für dieselben Abhängigkeiten des Effektes möglich.

Aus früheren Arbeiten (8) (13) konnte man entnehmen, daß einzelne Beobachter nicht immer sicher waren, ob und wann der Gleichgewichtszustand wirklich erreicht sei. — Um einerseits keine unnötige Zeit zu verlieren und um andererseits ein klares Bild davon zu bekommen, wie lange die Entmischung eines Gaspaares bis zur Gleichgewichtseinstellung in dem von mir benutzten Apparat, der leicht reproduzierbar ist, (Skizze 2) dauert, wurden an zwei verschiedenen Gemischen die Entmischungen in Abhängigkeit von der Zeit gemessen. Die Untersuchungen wurden durchgeführt einmal an einem Gemisch mit Wasserstoff und ein andermal an einem solchen ohne Wasserstoff, und zwar an CH_4/H_2 und an CO/CO_2. Die beiden Gaspaare wurden im ungefähren Optimumverhältnis gemischt, weil diese Zusammensetzung wahrscheinlich die längste Entmischungszeit benötigt. Das aufgegebene Gemisch von CH_4/H_2 hatte die Zusammensetzung: 40,9 % CH_4, 59,1 % Wasserstoff; das aufgegebene Gemisch von CO/CO_2 war so zusammengesetzt: 37,5 bis 38,8 % CO_2, 61,2 bis 62,5 % CO.



Figur 1



Figur 2

Beide Gase wurden bei einer Ofentemperatur von 500° gemessen; der kalte Teil befand sich hier, wie bei allen anderen Versuchen, auf Zimmertemperatur (ca. 20°). Die zu den Kurven gehörigen Zahlenwerte sind in Tabellen zusammengefaßt und befinden sich am Schlusse des Textes.

In beiden vorliegenden Figuren, deren Unterlagen in Tabelle 1 und 2 verzeichnet sind, ist auf der Ordinate die Entmischungsdifferenz in Prozenten und auf der Abszisse die Zeit in Minuten aufgetragen. Aus den Figuren sieht man, daß beim CH_4/H_2 der höchste erreichte Entmischungswert bei 6,5 % liegt und nach 20 Minuten erreicht ist, während er beim CO/CO_2 erst nach 60 Minuten beobachtet worden ist und nur einen Wert von 1,38 % besitzt. Aus dem Vergleich der beiden Kurven kann man schließen, daß die Entmischung eines CH_4/H_2-Gemisches dreimal so schnell vor sich geht als die eines CO/CO_2-Gemisches gleicher Konzentration, trotzdem beim CH_4/H_2 die prozentuale Entmischung gegenüber dem CO/CO_2 noch ca. fünfmal so groß ist.

Die schnellere Einstellung des CH_4/H_2-Gleichgewichtes wird von der größeren mittleren Geschwindigkeit des Wasserstoffs (1839 m/sec.) gegenüber der des Kohlenoxyds bezw. Kohlendioxyd (493 m/sec. bezw. 393 m/sec.) herrühren. Der viel größere Effekt des CH_4/H_2-Gemisches im Vergleich zum CO/CO_2-Gemisch ist nach der Chapman'schen Theorie nicht weiter verwunderlich und liegt in der zu erwartenden Größenordnung.

Das Streuen der Punkte in Figur 1 ist wohl im wesentlichen darauf zurückzuführen, daß gerade zu der Zeit, als diese Versuche durchgeführt wurden, aus technischen Gründen der elektrische Strom direkt vom Stadtnetz genommen werden mußte; dieses unterliegt aber immer Spannungsschwankungen, die ihrerseits wieder Temperaturschwankungen in den Oefen hervorrufen; eine etwas wechselnde Gleichgewichtseinstellung ist die Folge, wie das Streuen einzelner Punkte zeigt.

Figur 1 und Figur 2 lassen vermuten, daß in einem Ge-

misch, dessen prozentuale Entmischung größer ist als die des CO CO_2-Gemisches, sich das Gleichgewicht in einer Stunde eingestellt haben wird. Da nun in den hier durchgeführten Messungen CO CO_2 den kleinsten Entmischungseffekt zeigte, konnte damit gerechnet werden, daß alle durchgemessenen Gaspaare in einer Stunde das Entmischungsgleichgewicht erreicht hatten. Um ganz sicher zu gehen, wurde aber doch durchweg ein Gasgemisch ca. 2 bis 3 Stunden der Entmischung überlassen. Eine Ungenauigkeit in dieser Arbeit, die durch eine unvollständige Gleichgewichtseinstellung bedingt sein könnte, dürfte ausgeschlossen sein.

Diese schnelle Einstellung des Gleichgewichtes steht im Gegensatz zu den Messungen von Elliot und Masson (13), die bei ähnlichen Volumverhältnissen, wie sie hier vorliegen, fanden, daß sich das Gleichgewicht nach 15 Stunden noch nicht eingestellt hatte. Sie ließen ihre Gemische mindestens 18 Stunden im Meßrohr, manchmal sogar 40 Stunden. Nach dem, was hier eindeutig gemessen wurde, ist anzunehmen, daß den Beobachtungen von Elliot und Masson irgendein Versuchsfehler unterlaufen sein muß, der vielleicht auch ihre hohen Werte zur Folge hatte.

Da das Gemisch CO/CO_2 für Gleichgewichtsmessungen und auch evtl. für die Industrie, z. B. für die Abnahmen von Kontrollproben am Hochofen, von besonderer Bedeutung ist, wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen, bei 500° und bei 1000° die Konzentrationsabhängigkeit der Entmischung gemessen. Es wurden bei zwei verschiedenen Temperaturen Versuche angestellt, um zu sehen, ob die Lage des Maximums sich bei Temperaturunterschieden ändert oder ob die Lage der Kurven symmetrisch ist. — Ibbs und Underwood (18) hatten schon Messungen am System CO/CO_2 vorgenommen; diese waren aber nur bei einer Temperatur von 100° bezw. 10° durchgeführt. Der Temperaturunterschied war zu klein, um sich ein genaueres Bild von der Entmischung machen zu können.

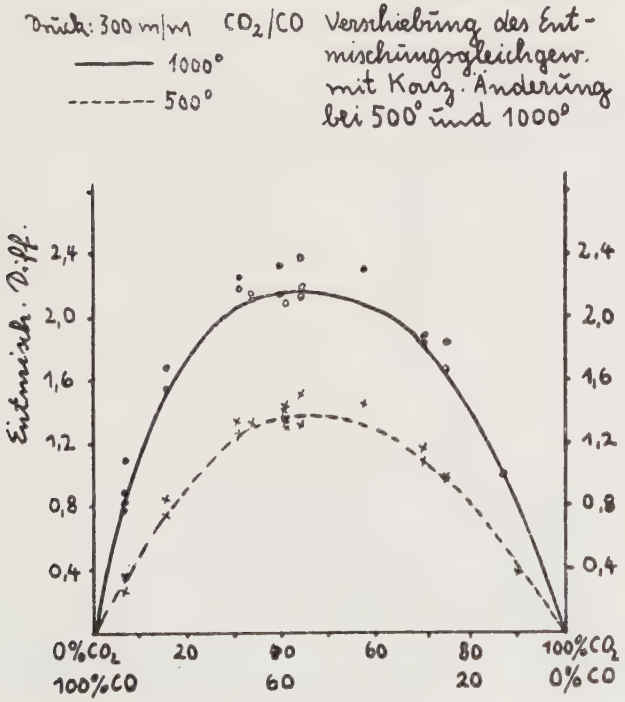
Für beide Temperaturen, sowohl bei 500° als auch bei 1000°, sowie bei fast allen hier durchgeführten Versuchen,

wurden die Gase bei einem Druck von 300 mm aufgegeben. Dieser Druck wurde an sich willkürlich gewählt, aber beibehalten, da die beiden Teile des Meßrohres bei diesem Druck gerade soviel Gas enthielten, daß man gut eine Analyse machen konnte.

In Tabelle 3 und 4 sind die Werte der Konzentrationsabhängigkeiten für CO/CO_2 zusammengetragen.

Figur 3 zeigt die beiden Entmischungskurven in Abhängigkeit von der Konzentration; gestrichelte Kurve: 500°, ausgezogene Kurve: 1000°.

Bei 500° beträgt die größte Entmischungsdifferenz 1,4 %, wie ja auch schon aus Figur 2 hervorgeht (bei Figur 2 ist nicht ganz die Optimummischung getroffen: % Entm. Diff. = 1,38 %). Bei 1000° beträgt die Entmischung ca. 2,5 %. Ge-



Figur 3

wöhnlich werden hier im Laboratorium die Gleichgewichtsmessungen bei ca. 700—1000° durchgeführt. Durch die thermische Diffusion können also schon ziemlich große Abweichungen auftreten.

So fanden R. Schenck und Th. Dingmann (31) bei Messungen an CO/CO_2-Gleichgewichten in den Analysen Unregelmäßigkeiten, die sie auf unvollständige Gleichgewichtseinstellung zurückführten, die aber offenbar auf thermische Entmischung zurückzuführen sind. Einige Werte, die sich auf zwei nacheinander aus dem gleichen Gasraum entnommene Proben beziehen, seien hier für Temperaturen bei 700 und 800° mitgeteilt. Die Differenzen zeigen keinen konstanten Wert, weil bei der Probenahme eine scharfe Trennung zwischen dem Gas, welches aus dem kalten bezw. heißen Teil des Reaktionsrohres stammte, nicht vorhanden war.

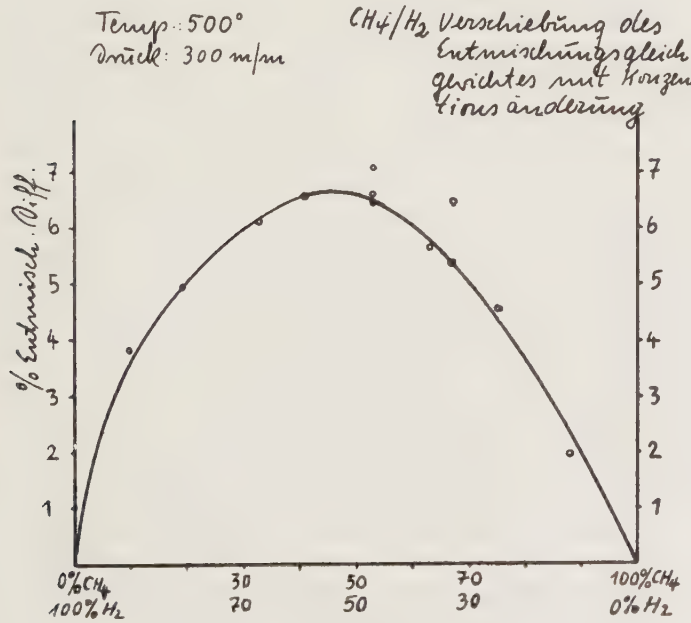
Temperatur °C	Endgasanalyse % CO_2		Differenz
	1. Analyse	2. Analyse	
700	39,1	38,3	0,8
700	39,85	39,50	0,35
700	40,30	39,60	0,70
800	32,75	32,15	0,60
800	33,91	33,88	0,30
800	34,2	33,5	0,7

Die Tabelle erinnert an Tabelle A (Emmett und Shultz).

An Figur 3 sieht man, daß die Kurven symmetrisch zueinander liegen und beinahe ihr Maximum bei 50 % zu 50 % Konzentrationsverhältnis erreichen. Dies entspricht also der Annahme von Ibbs und Underwood (18). — Das Boudouard-Gleichgewicht ($2CO \rightleftharpoons C + CO_2$) konnte bei den hier gewählten Versuchsbedingungen nicht auftreten, sodaß die Er-

gebnisse als exakt angesehen werden können. Aus dem Verhältnis des aufgegebenen Gases zu den abgenommenen Gasmengen war dies leicht zu erkennen.

Das Gemisch CH_4/H_2 wurde zum ersten Mal im Hinblick auf die Thermodiffusion gemessen, weil Gemische aus diesen beiden Gasen bei der von Geheimrat Schenck und Schülern ausgearbeiteten Gleichgewichtsmethode erfolgreich für die Untersuchung von Kohlungsvorgängen an Metallen und Metallegierungen verwendet werden. Es ist daher von Interesse, festzustellen, wie groß der Effekt der thermischen Entmischung für dieses Gasgemisch ist, um zu sehen, wie groß maximal Fehler sein können, die durch ihn bedingt werden. Die thermische Entmischung an diesem Gemisch ist neben der Zeitabhängigkeit (Figur 1) auch in Abhängigkeit von der Konzentration gemessen worden. Es wurde wieder (wie bei der Untersuchung von CO/CO_2) isotherm (500°) und isobar



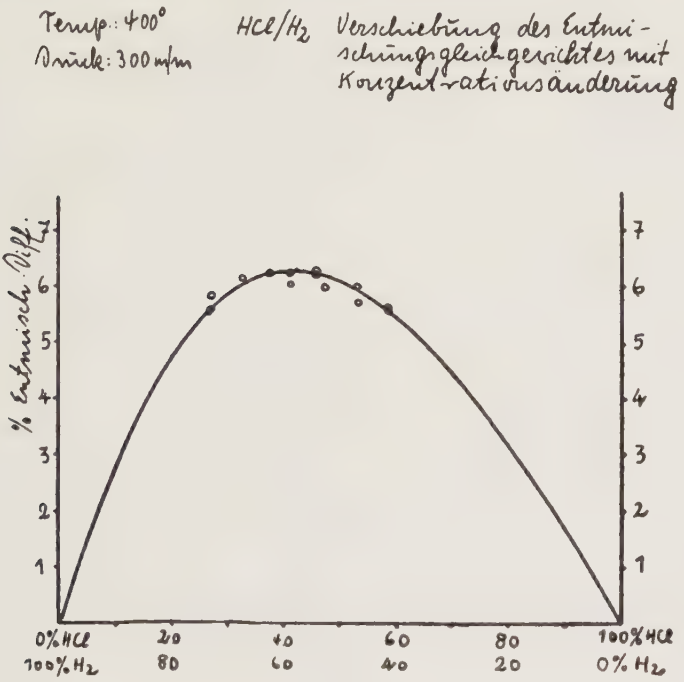
Figur 4.

(300 mm) gearbeitet. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß eine Zersetzung des Methans nicht eintreten konnte. Die Ergebnisse der Messungen sind in Tabelle 5 bezw. Figur 4 dargelegt. Letztere zeigt, daß das Maximum der Entmischung bei einer Konzentration von ca. 45 % Methan liegt und einen Wert von ungefähr 6,6 % besitzt (Vgl. Figur 1). Die Lage des Maximums steht in Uebereinstimmung mit der Theorie Chapmans und den Beobachtungen von Ibbs.

Ein weiteres Gasgemisch, welches für Gleichgewichtsmessungen gelegentlich von Bedeutung ist, ist das Paar HCl/H_2. Chapman u. Dootston (8) hatten bereits einmal versucht, dieses System auf thermische Gasentmischung hin zu untersuchen, gaben es aber wieder auf, weil das Salzsäuregas angeblich die Glasrohre angegriffen habe. — Meine Versuchsergebnisse wurden in Meßrohren aus Jenaer Glas erzielt (Skizze 2). In keinem Fall wurde festgestellt, daß eines der beiden Versuchsrohre von dem HCl-Gas angegriffen wurde. Es liegt auf der Hand, daß das Arbeiten mit HCl-Gas in einer Apparatur, die sehr viel Quecksilber enthält, den vollständigen Ausschluß von Feuchtigkeit erfordert. So wurden während der Versuche mehrmals die P_2O_5-Gefäße, die sich an der Apparatur befanden, neu aufgefüllt. Es ist auch dafür Sorge getragen worden, daß das aus den Entmischungsrohren kommende Gas so schnell wie möglich analysiert wurde, um möglichst eine längere Berührung mit Quecksilber zu vermeiden. Als ein Beweis für exaktes Arbeiten kann die Tatsache angesehen werden, daß nach allen Versuchen, die mit diesem sonst so reaktionsfähigem Gas durchgeführt wurden, noch nicht ein Anflug von Kalomel am Manometer und den übrigen Quecksilberflächen zu entdecken war. Die genau liegenden Punkte in Figur 5 (Tabelle 6) bestätigen ja auch, daß eine Umsetzung, sei es mit Glas, Quecksilber oder Hahnenfett, nicht stattgefunden hat. — Was die Umsetzung von HCl mit P_2O_5 angeht, ist folgendes zu sagen: Das an der Apparatur befindliche Phosphorpentoxyd hatte nur den Zweck, das Quecksilber von jeglicher Feuchtigkeit freizuhalten und nicht etwa das Analysengas zu

trocknen. Eine Umsetzung kommt wegen der kurzen Berührungszeit nicht in Frage.

Die Prüfung auf Konzentrationsabhängigkeit wurde bei 400° und 300 mm Druck durchgeführt. Wie Figur 5 zeigt, sollte nur die genaue Lage des Maximums festgestellt werden. Es liegt bei einem Konzentrationsverhältnis von 42 % HCl bezw. 58 % H_2 und hat den hohen Wert von 6,3 %.



Figur 5.

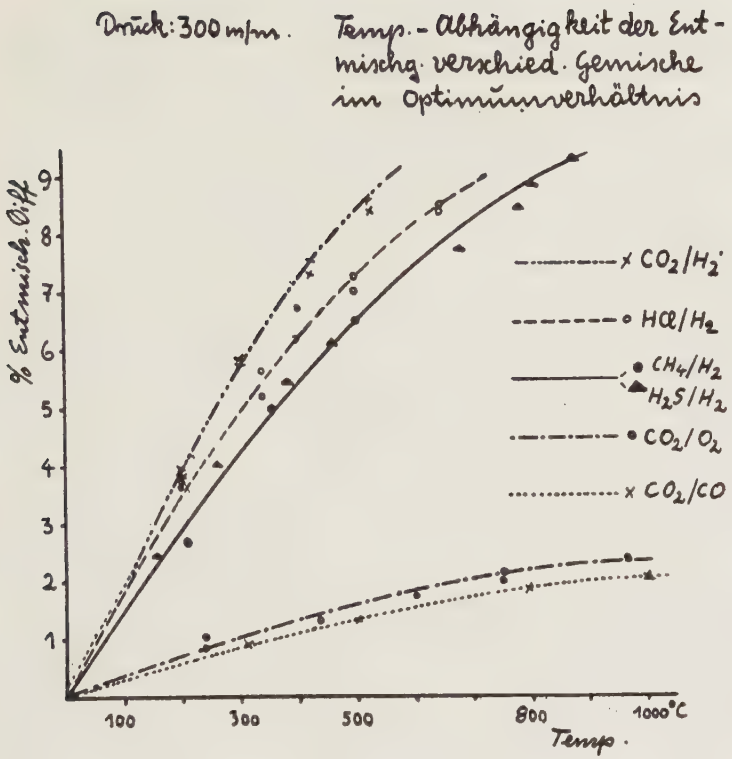
Aus Figur 5 kann man z. B. ersehen, daß bei einer Gleichgewichtsmessung bei 400°, wenn man ein Mischgas von 10 % HCl und 90 % H_2 verwendet, maximal eine Entmischung von 2,8 % auftreten kann.

Aus Vorhergehendem war zu ersehen, wie sich der Effekt der Thermodiffusion bei gleicher Temperatur und wechselnder Konzentration verhält.

Im Folgenden wird durch experimentell gefundene Werte die Abhängigkeit des Effektes von der Temperatur näher gezeigt werden. Sie ist umso wichtiger, als man aus diesen Messungen Schlüsse auf den gesamten Verlauf der thermischen Entmischung ziehen kann, wie sich vor allem auch in der vorliegenden Arbeit gezeigt hat. Die Temperaturabhängigkeit wurde deshalb an allen behandelten Systemen gemessen. Um möglichst den für ein Gasgemisch charakteristischen größten Entmischungseffekt zu messen, wurden die Gase im ungefähren Optimumverhältnis (40 : 60 %) gemischt.

Die Ergebnisse sind in Figur 6 dargestellt. Auf der Ordinate sind die % Entm. Diff., auf der Abszisse die Temperaturen aufgetragen. Mit Ausnahme des Gemisches H_2S/H_2, welches bei 320 mm aufgegeben wurde und auch nicht ganz dem Optimummischverhältnis entspricht, sind alle Gase bei 300 mm durchgemessen. Das Gemisch H_2S/H_2 wurde von W. Knepper (1) untersucht und zu Vergleichszwecken mit in diese Arbeit übernommen. Die Abweichung vom Optimumgas (und der Druckunterschied von 20 mm) spielen für die Größe der Entmischung nur eine geringe Rolle, haben aber doch zur Folge, daß in Figur 6 und Figur 7 die Kurven für H_2S/H_2 und CH_4/H_2 zusammenfallen; in Wirklichkeit liegt die H_2S/H_2-Kurve für ein Optimummischverhältnis ein klein wenig höher; aber ein Vergleich mit den übrigen Kurven ist ohne weiteres zulässig.

Die kleinste prozentuale Entmischung ergab das System CO/CO_2 (Tabelle 7). Bei 1000° beträgt sie 2,13 %.



Figur 6.

Etwas größer ist der Effekt mit 2,36 % beim Gemisch CO_2/O_2 (Tabelle 8). Ibbs und Underwood (18), die auch beide Systeme gemessen haben, allerdings nur bei $100^0 : 10^0$, fanden die Entmischung beim CO/CO_2 etwas größer als beim CO_2/O_2. Es sind zwar die Massenunterschiede beim CO_2/CO größer als beim CO_2/O_2, aber die Molekülquerschnitte (5) kleiner. Dieselbe Erscheinung, wo größere Massenunterschiede (gegenüber kleineren) doch eine kleinere Entmischung zeigten, ist auch schon von Elliot und Masson (13) an den Gemischen H_2/CO_2 und He/CO_2 und von G. und O. Blüh (15) an H_2/CO_2 und H_2/N_2 beobachtet worden.

Es ist einleuchtend, daß man den Entmischungseffekt über

einen Temperaturbereich von 20—1000° exakter messen und übersehen kann als zwischen 10 und 100°, vor allem deshalb, weil er mit steigender Temperatur immer größer wird. Ibbs und Underwood fanden unter den der vorliegenden Arbeit angepaßten Versuchsbedingungen beim Gemisch

CO/CO_2 bei 100° eine Entmischung von 0,401
und CO_2/O_2 bei 100° eine Entmischung von 0,372.

Hiernach scheint es so, als ob CO_2/CO einen größeren Entmischungseffekt zeigen würde als CO_2/O_2. Das ist nicht der Fall, wie ich aus Messungen bis zu 1000° feststellen konnte. Der Temperaturunterschied, bei dem Ibbs und Underwood Messungen anstellten, war zu klein, um bei zwei Systemen, die bei 100° noch ungefähr gleiche Effekte zeigen, genaue Ergebnisse erzielen zu können. Man kann also nicht aus diesen Werten die genaue Lage der Entmischungskurven festlegen; dafür braucht man einen größeren Temperaturbereich.

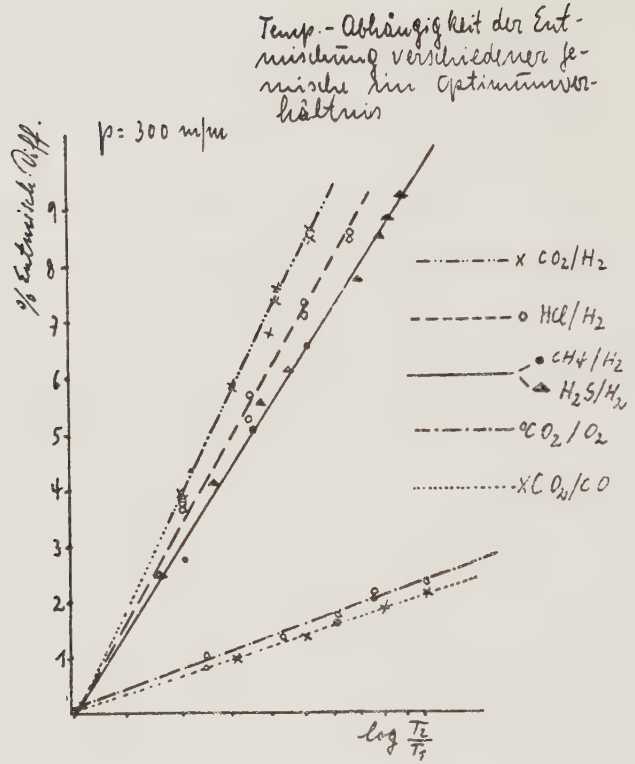
Das Zusammenfallen der Kurven für die Gemische H_2S/H_2 und CH_4/H_2 ist, wie schon erwähnt, zufällig. Die H_2S/H_2-Entmischungskurve würde also zwischen der CH_4/H_2- und der HCl/H_2-Kurve liegen. De Werte für die CH_4/H_2-Entmischung sind in Tabelle 9 und diejenigen für die H_2S/H_2-Entmischung in Tabelle 10 eingezeichnet. Die Versuchsbedingungen waren so gewählt, daß eine Zersetzung der Gase nicht auftreten konnte.

Die gestrichelte Kurve in Figur 6 gibt die Temperaturabhängigkeit der Entmischung von HCl/H_2 wieder (Tabelle 11).

Die relativ größte Entmischung in den von mir untersuchten Gaspaaren wurde am System CO_2/H_2 gemessen. Bei 525° beträgt sie 8,62 % (Tabelle 12); die hier gefundenen Werte sind in guter Uebereinstimmung mit denen anderer Forscher; nur die Werte von Elliot und Masson (13) weichen, wie bei allen anderen Beobachtern, so auch von meinen Werten ab. Eine von Ibbs (22) aufgefundene Besonderheit, die sich in Figur 6 durch einen Knick in der CO_2/H_2-Kurve bei 145° äußert, tritt auch bei den von mir gefundenen Werten auf. Die Temperaturen waren aber zu hoch, um hier genauere Einzel-

heiten zu erkennen. Es ist aber wohl als erwiesen anzunehmen, daß sich in der CO_2-Molekel eine Umwandlung vollzieht.

In Figur 7 sind die Entmischungen in Abhängigkeit vom $\log \frac{T_2}{T_1}$ aufgetragen. Nach der Chapman'schen Theorie soll die Entmischung proportinal dem Logarithmus des Quotienten der absoluten Temperaturen sein, solange k_t konstant ist. ($\triangle \lambda = k_t . \ln \frac{T_2}{T_1}$). Die Entmischungsdifferenzen müßten also in diesem Fall Gerade darstellen. Figur 7 zeigt, daß das bei jedem System der Fall ist. Lugg (21) fand bei seinen Messungen ein Wachsen von k_t mit steigender Temperatur (vgl. auch Seite 21 der vorliegenden Arbeit). Bei einem CO_2/H_2-Gemisch von 46,8 % CO_2 fand er bei einer Temperatursteigerung von 100° auf 464° ein Anwachsen des k^t von 0,07204 auf 0,09023. Die im Vorliegenden durchgeführten Messungen an einem CO_2/H_2-Gemisch von 40,05 % CO_2 ergaben bei einer Temperatursteigerung von 100° auf 525°, abgesehen von kleinen Schwankungen einen konstanten Mittelwert von 0,08468 (Tabelle 13, letzte Spalte). Der Wert liegt fast genau in der Mitte zwischen Luggs beiden extremen Werten für k_t. Auch bei allen anderen Gasgemischen, die hier untersucht wurden, blieb der Wert für k_t konstant, sodaß dieser Faktor zumindest für die hier vorliegenden Versuchsbedingungen als temperaturunabhängige Konstante angesehen werden kann. In Tabelle 13 sind die k_t-Werte aus den hier durchgeführten Messungen aufgeführt.



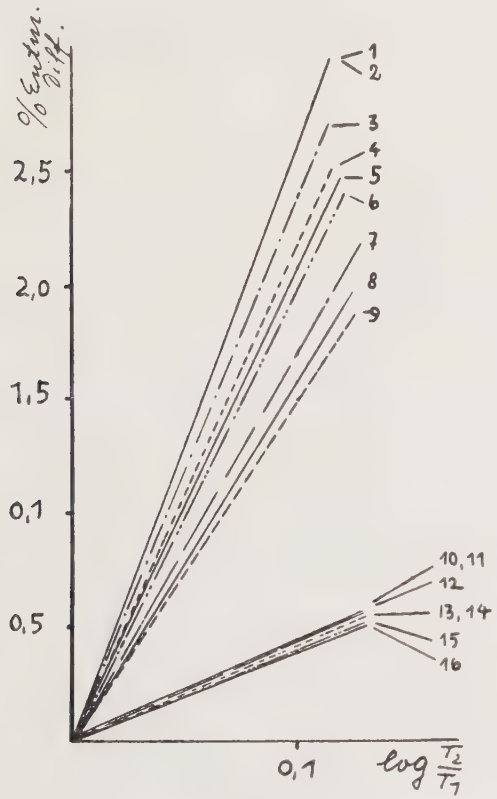
Figur 7.

Die in vorliegender Arbeit gefundene Konstanz von k_t soll nicht die von Ibbs, Grew und Hirst (19) (Seite 21 der vorliegenden Arbeit) sowie die von G. und O Blüh (15) aufgefundene Abweichung von der Konstanz bei tiefen Temperaturen in Frage stellen.

Interessant ist es, einmal alle bislang durchgemessenen Systeme auf ihren Entmischungseffekt hin miteinander zu vergleichen. Da nicht immer das genaue Optimummischverhältnis getroffen ist, ist es möglich, daß sich die Entmischungsdifferenzen noch etwas verschieben. Figur 8 zeigt diese Werte in Abhängigkeit vom $\log \frac{T_2}{T_1}$. Die zu den Geraden gehörigen

Systeme und Entmischungswerte (ausgedrückt in %) beim höchsten Wert angefangen bis zum kleinsten Wert, sind folgende:

1. CO/H_2	2,64	10. Ar/N_2	0,43
2. N_2/H_2	2,63	11. CO_2/N_2	0,421
3. C_2H_4/H_2	2,40	12. N_2O/O_2	0,407
4. N_2O/H_2	2,07	13. N_2O/CO	0,398
5. CO_2/H_2	1,90	14. N_2O/N_2	0,394
6. HCl/H_2	1,75	15. CO_2/O_2	0,372
7. H_2S/H_2 ca.	1,60	16. CO_2/CO	0,35
8. Ar/H_2	1,57		
9. CH_4/H_2	1,50		



Figur 8.

Nach Figur 8 ist es ohne weiteres möglich, die Mischgase in Bezug auf die verschiedene thermische Entmischung in zwei Gruppen einzuteilen:

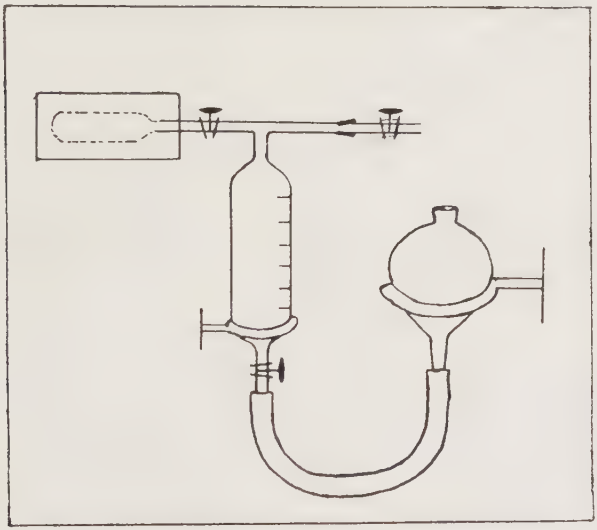
1. Gemische, deren eine Komponente aus Wasserstoff besteht; es wurde festgestellt, daß bei diesen Gemischen die Entmischung den höchsten Wert bei einer Konzentration von ca. 40—45 % des schweren Anteils erreicht. (Vgl. Figur 4 und Figur 5).
2. Wasserstoffreie Gemische. Sie besitzen ihre größte Entmischung bei ca. 50 % (Vgl. Figur 3). Die Zeitdauer der Gleichgewichtseinstellung ist gegenüber den Gemischen mit Wasserstoff sehr viel länger (Vgl. Figur 1 und Figur 2).

Die größeren Entmischungen der Systeme mit Wasserstoff sind auf die größeren Massenunterschiede und auf die größere Härte des H_2-Moleküls zurückzuführen (s = 11,0 — 12,05).

Konzentrationsverschiebung im heißen und kalten Teil durch Volumveränderung des kalten Teils.

Ibbs und andere Forscher setzten bei ihren Versuchen voraus, daß die Gesamtentmischung unabhängig vom Volumen ist. Bei Ibbs war der kalte Teil die Katharometerzelle, also sehr klein (ca. 1 ccm); der Konzentrationsunterschied gegenüber dem aufgegebenen Mischgas war in diesem kleinen Raum immer erheblich, während er im großen anderen Raum sehr gering war. Geht man von der Ueberlegung aus, daß beim Volumverhältnis (eigentlich Gasmengenverhältnis) 1 : 1 die Konzentrationsänderung des Anfangsuntersuchungsgases für den heißen und kalten Teil gleich groß ist und proportinal den Volumenverhältnissen 1 : 2, 1 : 3, 1 : 4 usw. auf $^1/_2$, $^1/_3$, $^1/_4$ usw. sinkt in dem vergrößerten Teil, dann erhält man, wenn die Abweichungen der Analysen beider Rohrteile vom Anfangsgas in Abhängigkeit vom Volumverhältnis aufgetragen werden, zwei Kurven, die sich da, wo die Volumina beider Rohrteile gerade gleich sind, bei dem halben Gesamtentmischungswert überschneiden.

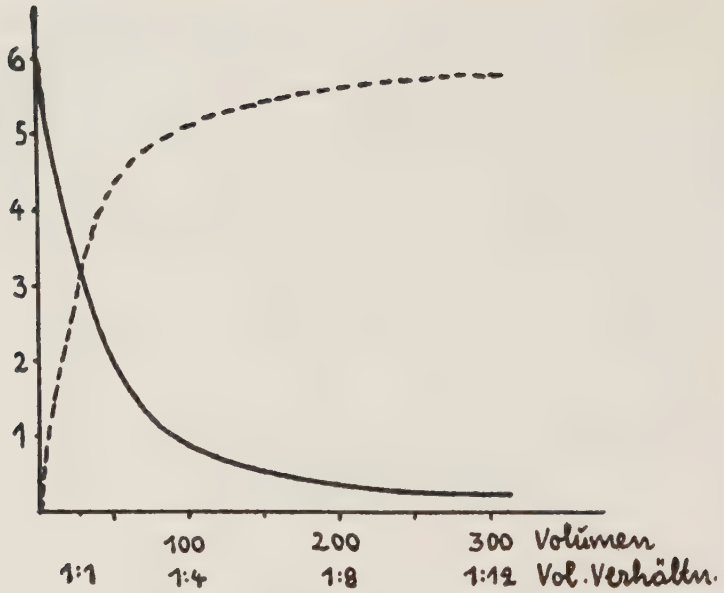
Diese aus theoretischen Ueberlegungen gewonnene Annahme wurde in dieser Arbeit durch Messungen an einem Gemisch von CO_2/H_2 bestätigt. Die Versuche wurden bei 400° und 380 mm Druck (0,5 Atm.) ausgeführt und zwar derart, daß das Volumen des heißen Teils konstant gehalten wurde (bei 400° = 27 ccm). Das Volumen des kalten Teils konnte mittels eines mit Quecksilber gefüllten Niveaugefäßes in Verbindung mit einem grob geeichten Zylinder verändert werden. Skizze 4 zeigt die apparative Anordnung.



Skizze 4.

In Figur 9 sind die Konzentrationsverschiebungen dargestellt. Zur ausgezogenen Kurve gehört als Ordinate:
Abweichung der Analyse des kalten Teils vom aufgegebenen Mischgas; zur gestrichelten Kurve:
Abweichung der Analyse des heißen Teils vom aufgegebenen Mischgas.

Aus nachstehender Figur sieht man, daß bei gleichem Volumen (Gasvolumen) die beiden Kurven sich gerade bei der Hälfte der Gesamtentmischung schneiden. Für diesen spe-



Figur 9.

ziellen Fall setzt sich also die Gesamtentmischung gerade aus gleichen Entmischungsanteilen beider Rohre zusammen. Ist der heiße Rohrteil klein, so ist die Konzentrationsänderung in ihm groß und die entsprechende Konzentrationsänderung im kalten Rohrteil klein, sodaß der Gesamtentmischungswert, hier ca. 6,1 %, immer konstant bleibt, wie auch aus Tabelle 14 zu sehen ist. Man sieht aus Figur 9 sehr klar, wie sich die Konzentrationsverhältnisse im kalten und heißen Rohrteil ändern, wenn man das Volumen eines Teiles variiert. — Bei diesen Versuchen war darauf zu achten, daß das Gleichgewicht ganz eingestellt war, was bei einem großen Volumen länger dauern wird.

Prüfung der Thermodiffusion auf Druckabhängigkeit.

In keiner der bisher veröffentlichten Arbeiten über Thermodiffusion ist eine Druckabhängigkeit dieses Effektes als vorhanden angenommen worden, abgesehen von der Arbeit von N. G. Schmahl und W. Knepper (1), wo eine Druckabhängigkeit als wahrscheinlich vorhanden angesehen wird. Bei den meisten Forschern ist mit einer solchen Möglichkeit gar nicht gerechnet worden, da eine Druckabhängigkeit des Entmischungseffektes nicht mit der Theorie von Chapman vereinbar ist.

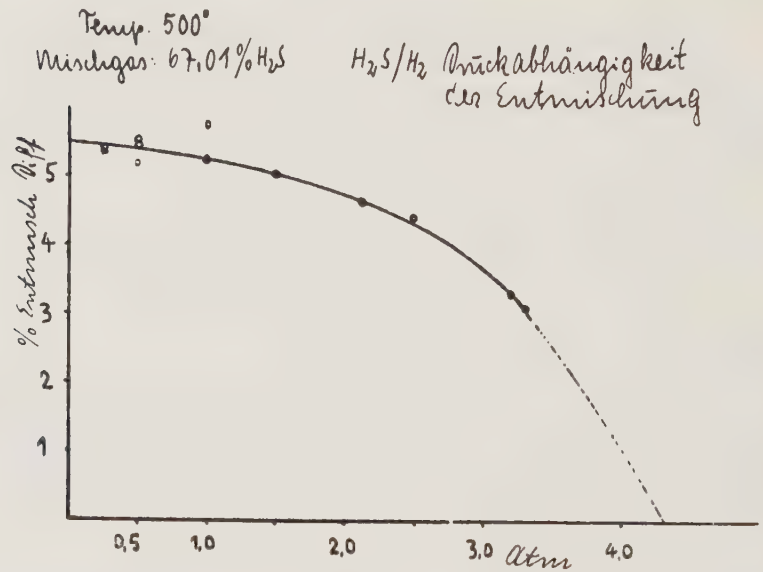
Lugg (21) schreibt in seiner Arbeit, daß er bei seinen Messungen am System CO_2/H_2 zwei gleiche Versuche mit einem Druckunterschied von 1,61 Atm. durchgeführt hat. Die Entm. Diff. sei fast gleich gewesen. Er mißt dem Unterschied keine Bedeutung bei.

Ibbs und Mitarbeiter (19) (22) haben später eine Untersuchung auf Druckabhängigkeit vorgenommen und kommen zu dem Ergebnis, daß eine solche nicht vorhanden ist. Ibbs, Grew und Hirst (19) schreiben wörtlich: (Proceed. Phys. Soc. London 41, 470, 1928/29.):

„The theory shows that the effect depends upon the proportion of the gases in a mixture and not upon the molecular density of the constituents. The value of k_t will therefore be independent oft the pressure of the gas. This prediction is now confirmed experimentally."

Alle bisher veröffentlichten Arbeiten, in denen der Effekt auf Druckabhängigkeit ohne Erfolg untersucht wurde, haben den großen Mangel, daß die Druckbereiche viel zu klein waren, um irgendeine sichere Aussage machen zu können. In der Arbeit von W. Knepper (1) wird eine Zunahme der Entmischung mit steigendem Druck angenommen. Durch diese Arbeit angeregt, ist auch von mir die Druckabhängigkeit am Gemisch H_2/H_2S und auch am Gemisch CO_2/H_2 untersucht worden, und zwar über einen Druckbereich, der es gestattet, sichere und genaue Aussagen zu machen.

Für Versuche dieser Art wurden an der Apparatur ein Ausfriergefäß und ein Manometer für Drucke bis zu 5 Atm. angeblasen (Vgl. Skizze 3, F und G). Sämtliche, dem Druck ausgesetzten Hähne wurden mit besonderen Klammern, die noch ein Drehen der Hähne zulassen, fest verklammert, um einem Herausspringen der Küken vorzubeugen. Die Entmischungsrohre versah ich mit festen Ligaturen. Die Gase wurden in folgender Weise gemischt und auf hohen Druck gebracht: In einen evakuierten Glasballon preßte man Wasser-



Figur 10.

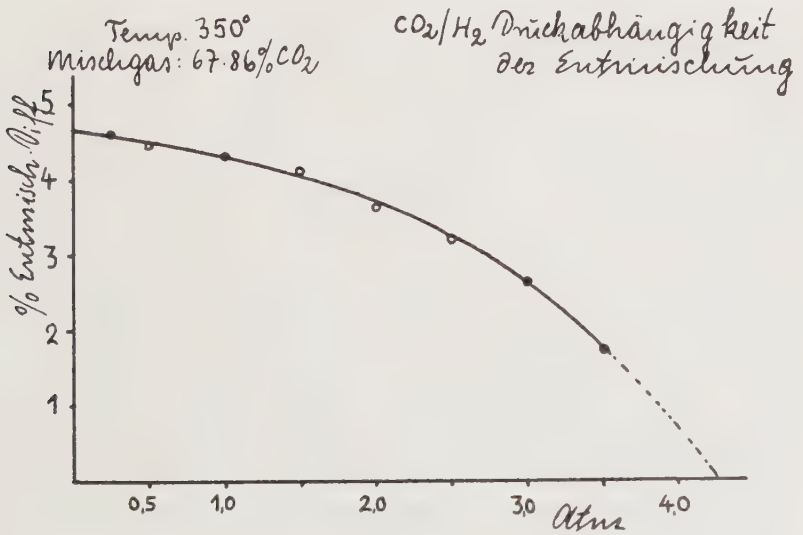
stoff mit Hilfe eines Gasometers auf ca 1,5 Atm. Schwefelwasserstoff bezw. Kohlendioxyd wurden im Ausfrierstutzen mit flüssiger Luft verflüssigt und dann unter dem Druck des Absiedens zum Wasserstoff auf den Ballon gepreßt. Letzterer war zur Sicherung mit festem Stoff umhüllt. Diese Mischmethode bewährte sich ausgezeichnet, da es gut möglich war, jedes Mischungsverhältnis mit Hilfe des Druckmanometers genau herzustellen. 4 Atm. wurden so auf den Ballon gepreßt;

es hatte keinen Zweck, höher zu gehen, da es immer ein gewisses Wagnis ist, eine komplizierte Glasapparatur einem Druck von mehr als 4 Atm. auszusetzen.

Zunächst wurde das Gemisch H_2S/H_2 untersucht, und zwar in den gewöhnlichen Glasrohren bei 500° und einer Zusammensetzung von 67,01 % H_2S. Die Ergebnisse waren überraschend. Sie sind in Figur 10 bezw. Tabelle 15 dargestellt. Die Größe der Entmischung steigt nicht im zunehmendem Druck, wie N. G. Schmahl und W. Knepper (1) irrtümlich annahmen, sondern sie fällt.

Aus Figur 10 ist klar ersichtlich, daß sie wahrscheinlich bei ca. 4,3 Atm. ganz aufhört. Es war in der vorliegenden Arbeit nicht mehr möglich, den Druck noch etwas zu steigern, aber es ist auch so wohl schon eindeutig genug, daß die Kurve einen solchen Verlauf nimmt, wie er in Figur 10 angedeutet ist.

Um zu erfahren, ob diese Druckabhängigkeit nur für Gemische von H_2S/H_2 spezifisch ober ob sie auch bei anderen Gemischen vorhanden ist, wurde auch ein Gemisch von CO_2/H_2



Figur 11.

darauf hin untersucht. Die Messungen führte ich bei 350° bei einer Zusammensetzung von 67,86 % CO_2 durch. Die Temperatur ist so niedrig gewählt, um chemische Umsetzungen völlig auszuschließen. Tabelle 16 zeigt die gefundenen Versuchsergebnisse, während Figur 11 ihre graphische Auswertung veranschaulicht. — Auch bei diesem Gemisch zeigte sich, daß die Entmischung mit steigendem Druck zunächst langsam, dann immer stärker abnimmt. Bei ca. 4,2 Atm. scheint die Entmischung ihr Ende erreicht zu haben.

Die Tatsache, daß die Druckabhängigkeit im Bereich um eine Atmosphäre sich nur sehr schwach bemerkbar macht, läßt erklären, weshalb diese Abhängigkeit solange unentdeckt blieb; wie deutlich aus Figur 10 und Figur 11 zu ersehen ist, haben einige Millimeter Druckunterschied in diesen Druckgebieten, in denen ja Ibbs und die anderen Forscher ihre Messungen ausführten, keinen paktischen Einfluß auf die Entmischung. Die im Druckbereich bis zu 1,5 Atm. durch Druckverschiebung hervorgerufenen Differenzen sind nicht größer als 0,5 % Analysendifferenz; dagegen bei Druckunterschieden bis zu 3,5 Atm. hat man Differenzen bis 2,9 %.

Wenn man Figur 10 und Figur 11 miteinander vergleicht, erscheint es seltsam, daß bei beiden Gemischen die Entmischung bei ca. 4,3 Atm. gleich Null wird. Dieser Umstand läßt auf ein ziemlich gleichartiges Verhalten der beiden Moleküle schließen, sobald der Druck erhöht wird. So sind z. B. die Siedepunkte von H_2S und CO_2 bei einer Atmosphäre beinahe gleich (H_2S = —81,8 % C; CO_2 = —79° C).

Bei Betrachtung von Figur 10 und Figur 11 könnte der Kurvenverlauf den Anschein erwecken, als wenn sich die Kurve unterhalb der Abszisse fortsetzen würde. Das würde besagen, daß eine Entmischung im entgegengesetzten Sinne aufträte. Man könnte sich das so vorstellen, daß von hier ab sich das leichtere Gas im kalten, und das schwerere im heißen Teil ansammeln würde. Es sei jedoch nachdrücklich darauf hingewiesen, daß dieses nur ein Hinweis auf eine Möglichkeit ist, die wert ist, nachgeprüft zu werden.

Mit Abnahme der Entmischung wird natürlich auch die Chapman'sche Konstante k_t abnehmen, was soviel bedeutet, daß das Kraftfeld des Moleküls sich ändert. Man kann sich vorstellen, daß damit eine Aenderung des Exponenten s im Kraftgesetz verbunden ist. Bei ca. 4,3 Atm. wäre demnach das Molekül so weich geworden, daß es dem Maxwell-'schen Molekülmodell entspräche, wo s = 5 ist. Nach Chapmans Theorie muß hier die Entmischung aufhören. Diese Annahme ist umso eher möglich als bei den beiden dreiatomigen Molekülen H_2S bezw. CO_2 immerhin größere Verschiebungsmöglichkeiten der Atome im Molekülverband denkbar wären. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, daß der Wert von s für CO_2 nach den bisher vorliegenden Messungen nur wenig über 5 liegt (s = 5,3) (5); der entsprechende Wert von H_2S liegt leider nicht vor; nach den hier vorliegenden Ergebnissen ist anzunehmen, daß er eine ähnliche Größenordnung besitzt. (Der Exponentenwert für Wasserstoff ist s = 11,0 — 12,05).

Wenn diese Annahme richtig wäre, dürfte bei einem Gemisch einatomiger Gase und auch bei einem solchen zweiatomiger Gase, welche starr und schwer zu verflüssigen sind (z. B. H_2/He), eine Druckabhängigkeit bei noch weit höheren Drucken als die angewandten, nicht merklich zu verzeichnen sein. — Diese Erscheinung, daß mit zunehmendem Druck die Entmischung abnimmt, scheint mit der Abnahme der Entmischung bei tiefen Temperaturen, die von Ibbs und Mitarbeitern (19) gefunden wurde, verwandt zu sein (vgl. auch Seite 21 der vorliegenden Arbeit). Hier beschränkt sich aber nicht die Abnahme der Entmischung auf kompliziertere oder leichter zu verflüssigende Moleküle, sondern sie tritt ganz allgemein auf, sogar noch im stärkeren Maße bei Gemischen von N_2/Ar, H_2/Ar, N_2/H_2 usw. als beim Gemisch CO_2/H_2.

Wenn bei diesen Gemischen auch eine sichtbare Druckabhängigkeit auftritt, dürfte wohl auch hier die Annahme gelten, daß die in der Chapman'schen Theorie nicht berücksichtigten Anziehungskräfte zwischen den Molekeln, hier durch erhöhtem Druck verstärkt, eine größere Rolle spielen.

Aus den bisher angestellten Versuchen über die thermische Diffusion ist zu ersehen, daß die Chapman'sche Theorie über einen großen Temperaturbereich und einen kleineren Druckbereich mit den Beobachtungen im Einklang ist, sodaß man k_t in diesen Fällen als eine Konstante betrachten kann, daß die Theorie aber nicht mehr befolgt wird bei tiefen Temperaturen und höheren Drucken. Bei den für Gleichgewichtsmessungen in Frage kommenden Temperaturen (ca. 300° — 1000°) ist in allen Fällen, die von mir untersucht worden sind, die Gradlinigkeit im Diagramm % Entm. Diff. : log $\frac{T_2}{T_1}$ festgestellt worden.

Wie groß kann nun maximal ein Fehler sein, der durch die thermische Diffusion bedingt ist?

Um das festzustellen, ist es ganz allgemein erforderlich, daß man einen Entmischungswert kennt. Hat man diesen einen Wert, so kann man, da die Temperaturabhängigkeit sich proportional dem log $\frac{T_2}{T_1}$ ändert, den Wert für alle Temperaturen aus einer Geraden ablesen (vgl. Figur 7). Aus den Versuchsergebnissen ist ferner zu ersehen, daß der Höhepunkt der Entmischung für Gemische mit Wasserstoff bei ca. 40—45 % der schwereren Komponente liegt (vgl. Figur 4 und Figur 5), für wasserstoffreie Gemische bei ca. 50 % (Vgl. Fig. 3).

So kann man für jeden Entmischungswert, den man aus der Geraden entnimmt, die zugehörige Konzentrationskurve zeichnen. Aus diesen Ueberlegungen geht hervor, daß man für jede Konzentration und jede Temperatur den größten Entmischungswert oder analog den größten Fehler, der durch diese Erscheinung bedingt wird, bestimmen kann, wenn eben der oben erwähnte Optimumswert bekannt ist. Die Größe des Fehlers hängt praktisch von der Form der Versuchsrohre und der Methode ab, wie man die Gasproben entnimmt.

Auf die Druckabhängigkeit des Effektes braucht man hierbei keine Rücksicht zu nehmen, da die gewöhnlich gemessenen Gleichgewichte durchweg nur sehr kleine Druckunterschiede umfassen.

6. Zusammenfassung.

1. Es wird die Chapman'sche Theorie der thermischen Diffusion dargestellt und anschließend eine Uebersicht über die bisher durchgeführten Versuche gegeben.

2. Es werden Messungen über die Thermodiffusion an folgenden Gaspaaren durchgeführt: CO_2/H_2, HCl/H_2, CH_4/H_2, CO_2/O_2, CO_2/CO; davon sind die Gemische CH_4/H_2 und HCl/H_2 bisher noch nicht gemessen worden. Ueber die Gaspaare CO/CO_2 und CO_2/O_2 lagen bislang nur unvollständige und, wie festgestellt wurde, wenig zuverlässige Messungen vor. Das Gemisch CO_2/H_2 ist vor allem deshalb gemessen, um den Anschluß an die bisher durchgeführten Messungen zu gewinnen. Es zeigt sich, daß k_t im gemessenen Temperaturbereich sehr gut konstant ist.

3. An den vorgenannten Gaspaaren wurden folgende Abhängigkeiten gemessen:

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung am Gemisch CH_4/H_2 und CO/CO_2,

die Abhängigkeit von der Konzentration an CH_4/H_2, CO/CO_2 und HCl/H_2,

die Abhängigkeit vom Volumen an CO_2/H_2,

die Abhängigkeit vom Druck an H_2S/H_2 und CO_2/H_2,

die Abhängigkeit von der Temperatur an CO_2/H_2, HCl/H_2, CH_4/H_2, CO_2/O_2, CO_2/CO.

4. Die Untersuchung des Effektes auf Abhängigkeit vom Druck ergab, im Gegensatz zu den bisher gemachten unvollständigen Messungen an den Systemen CO_2/H_2 und H_2S/H_2, bei vorliegenden Versuchen das Ergebnis, daß eine solche Ab-

hängigkeit an den beiden gemessenen Systemen sehr stark vorhanden ist. Die mögliche Ursache wird erörtert.

5. Die vorliegende Arbeit hat gezeigt, daß im allgemeinen zur genauen Kenntnis der Entmischungsverhältnisse eines Gaspaares die Messung eines einzigen Punktes im Optimumverhältnis bei einer bestimmten Temperatur ausreichend ist.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. phil., Dr. med. h. c., Dr. Ing. e. h. R. Schenck möchte ich auch an dieser Stelle herzlichst danken für das große Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte und die tatkräftige Förderung und Anregung, die er mir stets angedeihen ließ.

Seinem 1. Assistenten, Herrn Dr. N. G. Schmahl gilt ebenfalls mein Dank; mit Rat und Tat stand er mir jederzeit hilfsbereit zur Seite.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft) danke ich für die großzügige Bereitstellung umfangreicher Mittel zur Vollendung dieser Untersuchungen.

Tabelle 1

CH_4/H_2 Abhängigkeit der Entmischung von der Zeit.

Aufgegebenes Mischgas: 40,9 % CH_4 Druck: 300 mm
59,1 % H_2

Temp. heißer Teil: 500°
Temp. kalter Teil: 17,6°—20,3°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CH_4)	Analyse heiß. Teil (% CH_4)	% Entmischungs-Differenz
1	1	4	43,78	39,01	4,07
2	1	5	41,07	38,93	2,14
3	2	5	43,04	38,85	4,19
4	1	7	43,10	37,68	5,42
5	1	10	43,73	37,04	6,69
6	2	15	43,58	37,30	6,28
7	2	20	43,61	37,06	6,55
8	1	30	44,10	37,81	6,29
9	1	40	44,28	37,28	7,00
10	2	50	44,35	38,04	6,31
11	1	60	43,49	37,31	6,18
12	1	81	44.91	38,21	6,70
13	2	81	44,26	37,98	6,28
14	1	140	44,81	37,96	6,85
15	1	175	44,19	37,63	6,56

Tabelle 2.

CO/CO_2 Abhängigkeit der Entmischung von der Zeit.

Aufgegebenes Mischgas: 37,5—38,8 % CO_2 Druck: 300 mm
61,2—62,5 % CO

Temp. heißer Teil: 500°
Temp. kalter Teil: 21°—25°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CO_2)	Analyse heiß. Teil (% CO_2)	% Entmischungs-Differenz
1	1	10	37,76	37,35	0,41
2	1	20	37,91	36,95	0,96
3	1	31	38,11	37,00	1,11
4	2	31	37,93	36,80	1,13
5	1	45	38,86	37,59	1,27
6	2	45	39,57	38,28	1,29
7	1	60	38,62	37,24	1,38
8	2	60	38,99	37,55	1,44
9	2	90	38,48	37,09	1,39
10	1	90	39,58	38,26	1,32
11	2	90	39,53	38,21	1,32
12	1	120	39,69	38,32	1,37
13	1	180	39,46	38,09	1,37
14	2	180	39,63	38,36	1,27

Tabelle 3.

CO/CO_2 Verschiebung des Entmischungsgleichgewichtes mit Konzentrationsänderung.

Temp. heißer Teil: 500°
Temp. kalter Teil: 19,2°—24,3° Druck: 300 mm

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Mischgas-Zusammensetzung (CO_2 in %)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CO_2)	Analyse heiß. Teil (% CO_2)	% Entmischungs-Differenz
1	1	7,38	165	7,67	7,29	0,38
2	2	7,38	190	7,76	7,49	0,27
3	1	15,27	185	15,60	14,85	0,75
4	2	15,27	210	15,80	14,97	0,83
5	1	31,56	300	31,91	30,68	1,23
6	2	31,56	330	31,84	30,46	1,38
7	1	33,24	190	33,70	32,37	1,33
8	2	39,29	210	40,39	39,00	1,39
9	2	40,05	155	40,80	39,43	1,37
10	2	40,05	155	40,72	39,30	1,42
11	1	40,05	115	40,77	39,41	1,36
12	1	40,05	105	40,66	39,23	1,43
13	1	43,60	165	44,54	43,23	1,31
14	2	43,60	190	44,76	43,21	1,55
15	1	57,10	175	57,68	56,25	1,43
16	2	70,60	195	71,30	70,20	1,10
17	1	70,60	165	71,34	70,16	1,18
18	1	74,30	165	74,87	73,89	0,98
19	2	74,30	190	74,84	73,84	1,00
20	1	91,90	225	92,00	91,60	0,40

Tabelle 4.

CO/CO_2 Verschiebung des Entmischungsgleichgewichtes mit Konzentrationsänderung.

Temp. heißer Teil: 1000° Druck 300 mm
Temp. kalter Teil: 19°—24°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Mischgas-Zusammensetzung (% CO_2)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CO_2)	Analyse heiß. Teil (% CO_2)	% Entmischungs-Differenz
1	3	7,38	105	8,85	8,02	0,83
2	3	7,38	95	8,83	8,05	0,78
3	4	7,38	125	8,99	8,87	1,12
4	3	7,38	100	8,96	8,06	0,90
5	3	15,27	135	17,21	15,52	1,69
6	4	15,27	160	17,12	15,55	1,57
7	3	31,56	135	32,65	30,38	2,27
8	4	31,56	170	32,80	30,59	2,21
9	3	33,24	130	34,96	32,79	2,17
10	4	33,24	160	35,18	33,04	2,14
11	3	39,29	90	40,77	38,40	2,37
12	4	39,29	145	40,68	38,55	2,13
13	3	40,05	180	40,87	38,71	2,16
14	3	43,60	100	44,83	42,69	2,14
15	4	43,60	125	44,80	42,60	2,20
16	3	43,60	135	44,77	42,37	2,40
17	3	57,10	90	58,21	55,85	2,36
18	3	70,60	105	71,37	69,48	1,89
19	4	70,60	130	71,36	69,46	1,90
20	3	74,30	95	75,32	73,56	1,68
21	4	74,30	130	75,27	73,40	1,87
22	3	87,60	110	88,12	87,08	1,04

Tabelle 5.

CH_4/H_2 Verschiebung des Entmischungsgleichgewichtes mit Konzentrationsänderung.

Temp. heißer Teil: 500° Druck: 300 mm
Temp. kalter Teil: 18,5°—20,5°

Lfd. Nr.	Mischgas-Zusammensetzung (% CH_4)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CH_4)	Analyse heiß. Teil (% CH_4)	% Entmischungs-Differenz
1	9,76	100	12,72	8,88	3,84
2	19,25	53	22,44	17,49	4,95
3	32,90	83	36,74	30,62	6,12
4	40,90	20	43,61	37,06	6,55
5	53,15	80	56,13	49,53	6,60
6	53,15	130	59,14	52,08	7,06
7	53,15	155	58,41	51,95	6,46
8	63,00	180	66,61	60,98	5,63
9	67,03	75	70,67	65,30	5,37
10	67,03	75	71,06	64,57	6,49
11	75,40	225	77,78	73,25	4,53
12	88.00	165	88.99	87,03	1,96

Tabelle 6.

HCl/H_2 Verschiebung des Entmischungsgleichgewichtes mit Konzentrationsänderung.

Temp. heißer Teil: 400° Druck: 300 mm

Temp. kalter Teil: 21°—23°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Mischgas-Zusammensetzung (% HCl)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% HCl)	Analyse heiß. Teil (% HCl)	% Entmischungs-Differenz
1	1	27,21	180	31,01	25.41	5,60
2	2	27,21	210	31,65	25.79	5,86
3	2	32,79	180	35,86	29.71	6,15
4	2	37,60	345	39,22	32.96	6,26
5	1	41,06	180	44,66	38.61	6,05
6	2	41,06	200	44,66	38.41	6,25
7	1	45,41	140	48,57	42.35	6,22
8	2	45,41	165	48,39	42.05	6,34
9	1	47,21	130	50,84	44.86	5,98
10	1	53,14	120	56,86	50.86	6,00
11	2	53,14	140	57,15	51.44	5,71
12	1	58,47	140	62,56	56.98	5,58
13	2	58,47	170	62,45	56.84	5,61

Tabelle 7.

CO/CO_2 Temperatur-Abhängigkeit der Entmischung.

Aufgegebenes Mischgas: 39,29 % CO_2 Druck: 300 mm

60,71 % CO

Temp. kalter Teil 20,3°—22,7°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Temp. heiss. Teil (Grad C)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CO_2)	Analyse heiß. Teil (% CO_2)	% Entmischungs-Differenz
1	2	315	130	39,75	38,79	0,96
2	2	500	210	40,39	39,00	1,39
3	4	800	165	40,24	38,38	1,86
4	3	1000	145	40,68	38,55	2,13

Tabelle 8.

O_2/CO_2 Temperatur-Abhängigkeit der Entmischung.

Aufgegebenes Maschgas: 39,20 % CO_2 Druck: 300 mm

60,80 % O_2

Temp. kalter Teil: 20,1°—22,0°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Temp. heiss. Teil (Grad C)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CO_2)	Analyse heiß. Teil (% CO_2)	% Entmischungs-Differenz
1	1	242	180	39,98	38,95	1,03
2	2	242	185	39,82	39,00	0,82
3	1	242	165	39,85	38,82	1,03
4	1	438	135	39,79	38,42	1,37
5	3	603	110	39,91	38,16	1,75
6	3	761	115	41,07	39,03	2,04
7	4	761	135	41,06	38,88	2,18
8	3	977	125	40,75	38,39	2,36

Tabelle 9.

CH_4/H_2 Temperatur-Abhängigkeit der Entmischung.

Aufgegebenes Mischgas: 40,9 % CH_4 Druck: 300 mm
59,1 % H_2

Temp. kalter Teil: 20,0°—20,3°

Lfd. Nr.	Temp. heiss. Teil (Grad C)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CH_4)	Analyse heiß. Teil (% CH_4)	% Entmischungs-Differenz
1	210	288	43,21	40,50	2,71
2	355	135	44,27	39,23	5,04
3	500	20	43,61	37,06	6,55

Tabelle 10.

H_2S/H_2 Temperatur-Abhängigkeit der Entmischung.

Aufgegebenes Mischgas: 54,05 % H_2S Druck: 320 mm
45,95 % H_2 Aus: Dissertation W. Knepper.

Temp. kalter Teil: 20°

Lfd. Nr.	Temp. heiss. Teil (Grad C)	Analyse kalt. Teil (% H_2S)	Analyse heiß. Teil (% H_2S)	% Entmischungs-Differenz
1	160	55,76	53,25	2,51
2	265	56,65	52,53	4,12
3	385	57,26	51,71	5,55
4	465	57,58	51,41	6,17
5	690	57,95	50,18	7,77
6	792	58,04	49,54	8,50
7	812	58,57	49,65	8,92
8	885	57,70	48,36	9,34

Tabelle 11.

HCl/H_2 Temperatur-Abhängigkeit der Entmischung.

Aufgegebenes Mischgas: 37,60 % HCl Druck: 300 mm
62,40 % H_2

Temp. kalter Teil: 21,6°—22,6°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Temp. heiss. Teil (Grad C)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% HCl)	Analyse heiß. Teil (% HCl)	% Entmischungs-Differenz
1	1	200	255	40,03	36,38	3,65
2	2	200	285	40,12	36,33	3,79
3	1	340	155	40,86	35,61	5,25
4	2	340	185	41,06	35,35	5,71
5	1	400	315	39,71	32,92	6,79
6	2	400	345	39,22	32,96	6,26
7	2	500	540	41,36	34,29	7,07
8	2	500	150	41,81	34,38	7,34
9	3	650	180	37,81	29,36	8,45
10	4	650	205	38,77	30,20	8,57

Tabelle 12.

H_2/CO_2 Temperatur-Abhängigkeit der Entmischung.

Aufgegebenes Mischgas: 40,05 % CO_2 Druck: 300 mm
59,95 % H_2
Temp. kalter Teil: 19,2°—21,3°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Temp. heiss. Teil (Grad C)	Zeit im Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CO_2)	Analyse heiß. Teil (% CO_2)	% Entmischungs-Differenz
1	1	200	155	42,42	38,57	3,85
2	2	200	175	42,51	38,49	4,02
3	3	307	105	43,22	37,37	5,85
4	4	307	125	43,37	37,55	5,82
5	1	425	150	43,60	36,27	7,33
6	2	425	175	43,64	36,06	7,58
7	3	525	100	44,49	36,06	8,43
8	4	525	125	44,46	35,84	8,62

Tabelle 13.

k_t- Werte aus den Temperaturabhängigkeiten der Entmischung

HCl/H_2	37,60 % HCl	CO/CO_2	39,29 % CO_2	O_2/CO_2	39,20 % CO_2
Temp. °C	k_t	Temp. °C	k_t	Temp. °C	k_t
200	0,07736	315	0,01389	242	0,01838
200	8032	500	1441	242	1463
340	7182	800	1439	242	1838
340	7757	1000	1455	438	1552
400	8237			603	1604
400	7594			761	1623
500	7343			761	1734
500	7623			977	1631
650	7411				
650	7516				

CH_4/H_2	40,9 % CH_4	H_2S/H_2	54,05 % H_2S	H_2/CO_2	40,05 % CO_2
Temp. °C	k_t	Temp. °C	k_t	Temp. °C	k_t
210	0,05424	160	0,06430	200	0,08043
355	6614	265	6941	200	8398
500	6755	385	6863	307	8571
		465	6682	307	8527
		690	6533	425	8448
		792	6589	425	8736
		812	6816	525	8417
		885	6719	525	8607

Tabelle 14.

CO_2/H_2 Konzentrationsänderung im heißen und kalten Teil durch Volumveränderung des kalten Teils.

Aufgegebenes Mischgas: 57,90 % CO_2
42,10 % H_2

Temp. heißer Teil: 400°
Temp. kalter Teil: 20°—22°

Volumen heiß. Teil bei 400° : 27 cm³

Druck: 380 mm

Lfd. Nr.	Zeit i. Ofen (i. Stdn.)	Vol. kalt. Teil (in cm³)	Analyse kalt. Teil (% CO_2)	Analyse heiß. Teil (% CO_2)	% Entmisch. Differenz	% Abweichung d. Analyse v. aufgegeb. Mischgas a) kalt. Teil	% Abweichung d. Analyse v. aufgegeb. Mischgas b) heiß. Teil
1	6	7,5	62,34	56,41	5,93	4,44	1,49
2	4,3	32,5	60,47	54,57	5,90	2,57	3,33
3	19	57,5	59,59	53,37	6,22	1,69	4,53
4	10	107	59,09	53,22	5,87	1,19	4,68
5	10	107	59,12	53,34	5,78	1,22	4,56
6	14	207	58,08	51,76	6,32	0,18	6,14
7	19	307	58,26	51,95	6,31	0,36	5,95
8	15,5	307	58,46	52,35	6,11	0,56	5,55

Tabelle 15.

H_2/H_2S Druck-Abhängigkeit der Entmischung.

Aufgegebenes Mischgas: 67,01 % H_2S
32,99 % H_2

Temp. heißer Teil: 500°
Temp. kalter Teil: 19,8°—22,0°

Lfd. Nr.	Rohr. Nr.	Druck d. aufgeg. Gas. (i. Atm.)	Zeit i. Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% H_2S)	Analyse heiß. Teil (% H_2S)	% Entmischungs-Differenz
1	1	0,25	150	70,10	64,77	5,33
2	2	0,25	185	70,14	64,73	5,41
3	1	0,50	210	69,81	64,62	5,19
4	2	0,50	180	69,97	64,45	5,52
5	2	0,50	120	69,94	64,48	5,46
6	1	1,00	150	69,98	64,73	5,25
7	2	1,00	165	70,13	64,38	5,75
8	2	1,51	360	70,08	65,08	5,00
9	1	2,13	240	69,68	65,07	4,61
10	1	2,50	235	69,44	65,04	4,40
11	1	3,20	555	68,66	65,36	3,30
12	1	3,30	200	68,68	65,62	3,06

Tabelle 16.

H_2/CO_2 Druck-Abhängigkeit der Entmischung.

Aufgegebenes Mischgas: 67,86 % CO_2
32,14 % H_2

Temp. heißer Teil: 350°
Temp. kalter Teil: 19,8°—22,3°

Lfd. Nr.	Rohr-Nr.	Druck d. aufgeg. Gas. (i. Atm.)	Zeit i. Ofen (i. Min.)	Analyse kalt. Teil (% CO_2)	Analyse heiß. Teil (% CO_2)	% Entmischungs-Differenz
1	1	0,25	165	70,26	65,65	4,61
2	1	0,5	125	70,23	65,78	4,45
3	2	1,0	175	70,59	66,28	4,31
4	2	1,5	185	70,15	66,05	4,10
5	2	2,0	600	69,84	66,23	3,61
6	2	2,5	230	69,70	66,53	3,17
7	1	3,0	210	69,49	66,88	2,61
8	1	3,52	345	68,93	67,22	1,71

Tabelle a.

H_2								
He	X							
Ar	X	X		X				
Ne	X	X	X					
N_2	X	X	X					
O_2	X							
CO_2	X	X			X	X		
CO	X						X	
N_2O	X				X	X		X
C_2H_4	X							
SO_2	X							
CH_4	X							
HCl	X							
H_2S	X							
	H_2	He	Ar	Ne	N_2	O_2	CO_2	CO

Literatur.

1. N. G. Schmahl u. W. Knepper: Z. f. Elektrochemie 42. 681, (1936). W. Knepper: Diss. Münster 1936.
2. C. Ludwig: Wiener Berichte 20, 539, (1856).
3. Ch. Soret: Arch. de Genève 2, 48, (1879); 4, 209 (1880).
4. H. Reinhold u. E. Schulz: Z. S. für phys. Chem.
   A 141, 137, (1929)
   B 11, 321, (1931)
   A 164, 241, (1933)
   Z. f. Elektrochemie 35, 627, (1929).
5. Jeans: Dynamische Theorie der Gase, IV. Auflage, übersetzt von R. Fürth; Braunschweig, Vieweg & Sohn 1926.
6. Enskog: Z. S. f. Physik 2, 538, (1911). Ann. d. Physik 3, 629, (1929).
7. S. Chapman: Proceed. Roy. Soc. London A 93, 1 (1917). Phil. Trans. 217, 157, (1917), Phil. Mag. 34, 146, (1917).
8. S. Chapman u. Dootston: Phil. Mag. 33, 268, (1917).
9. S. Chapman u. Hainsworth: Phil. Mag. 48, 602, (1924).
10. S. Chapman: Phil. Mag. 34, 146 (1917).
11. S. Chapman: Phil. Mag. 38, 182, (1919).
12. S. Chapman: Phil. Mag. 7, 1, (1929).
13. Elliot u. Masson: Proceed. Roy. Soc. London 39, 227, (1927).
14. G. A. Shakespear: Proceed. Roy. Soc. London A 97, 273, (1920).
15. G. u. O. Blüh: Z. S. f. Physik 90, 18, (1934).
16. T. L. Ibbs: Proceed. Roy. Soc. London A 99, 385, (1921).
17. T. L. Ibbs: Proceed. Roy. Soc. London A 107, 470, (1925).
18. T. L. Ibbs u. Underwood: Proceed. Phys. Soc. London 39, 227, (1927).
19. T. L. Ibbs, K. E. Grew, A. A. Hirst: Proceed. Phys. Soc. London 41, 456, (1929).
20. T. L. Ibbs, K. E. Grew: Proceed. Phys. Soc. London 43, 142, (1931).
21. I. W. H. Lugg: Phil. Mag. 8, 1019, (1929).
22. T. L. Ibbs u. Wakeman: Proceed. Phys. Soc. London 134, 613, (1932).
23. P. H. Emmett u. J. F. Shultz: Journ. Americ. Chem. Soc. 54, 3780, (1932).

24. E. D. Eastman u. Evans: Journal. Americ. Chem. Soc. 46, 888, (1924).
25. P. H. Emmett u. J. F. Shultz: Journal. Americ. Chem. Soc. 55, 1376, (1933).
26. J. Chipman u. M. G. Fontana: Journal. Americ. Chem. Soc. 56, 2011, (1934).
27. E. D. Eastman u. U. Ruben: Journ. Americ. Chem. Soc. 57, 97, (1935).
28. H. Boudier: Nature, Paris 533, (1933).
29. R. Schenck u. Th. Dingmann: Z. S. f. Anorg. u. allgem. Chemie 209, 1, (1932).
30. F. Kurzen: Dissertation Münster (1932).
31. R. Schenck u. Th. Dingmann: Z. S. f. Anorg. u. allgem. Chemie 171, 239, (1928).

Lebenslauf.

Am 13. April 1913 wurde ich als Sohn des Kaufmanns Hermann Schewe zu Cloppenburg in Oldenburg geboren. Nachdem ich die Volksschule meiner Heimatstadt vier Jahre lang besucht hatte, trat ich Ostern 1923 in die Sexta des Realgymnasiums zu Cloppenburg ein. Nach neunjähriger Ausbildung verließ ich am 8. Februar 1932 die Anstalt mit dem Zeugnis der Reife. Nach dem Abitur war ich Schiffsjunge auf einem deutschen Segelschiff.

Im Wintersemester 1932/33 begann ich an der Westfälischen Wilhelmsuniversität zu Münster das Studium der Chemie. Anfang 1934 war ich im Arbeitsdienst. Mai 1935 bestand ich das erste Verbandsexamen und im März 1936 das zweite Verbandsexamen für Chemiker. Anschließend arbeitete ich an vorliegender Dissertation in dem von Herrn Geheimrat Schenck neu errichteten Staatlichen Forschungsinstitut für Metallchemie in Marburg-Lahn. Am 25. Juni 1937 bestand ich die mündliche Doktorprüfung.

Ich bin deutscher Staatsangehöriger römisch-katholischer Konfession.

Meine Lehrer waren in Münster: R. Schenck, Ley, Brinkmann, Jenckel, Wizinger, G. Schmidt;

in Marburg: R. Schenck, O. Weigel, A. Thiel.